

DONGLI RANLIAO

JILIANG YU JIANYAN JISHU

动力燃料 计量与检验技术

林木松 李 智 张宏亮 文 胜 编 著
钟丁平 陈 刚 卢国华 杨培秀



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

策划编辑 / 郑艳蓉
联系电话 / 010-63412379
电子邮件 / freezyr_cn@sina.com

DONGLI RANLIAO JILIANG YU JIANYAN JISHU

动力燃料计量与检验技术

ISBN 978-7-5123-1675-1



9 787512 316751 >

定价: 60.00 元

上架建议: 电力工程 / 火力发电

DONGLI RANLIAO
JILIANG YU JIANYAN JISHU

动力燃料 计量与检验技术

林木松 李 智 张宏亮 文 胜 编 著
钟丁平 陈 刚 卢国华 杨培秀



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书是针对火力发电厂燃料计量与检验的实用型书籍,编写过程中以最新修订的国家标准为基础,遵循了电力行业与化学监督的要求与规定。

全书分为五篇,分别为基础知识、煤炭的计量与质量检验技术、燃料油的计量与质量检验技术、水煤浆的计量与质量检验技术、燃气的计量与质量检验技术,内容涵盖了煤炭、燃油、水煤浆、燃气等目前常见动力燃料的计量和质量检验技术,还包括了化学常规分析方法以及温度测定仪表的基础知识。

本书可作为火力发电厂燃料质量检验人员和生产管理人员的工作用书,也可作为相关行业从业人员的学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

动力燃料计量与检验技术/林木松等编著. —北京:中国电力出版社, 2011.5

ISBN 978-7-5123-1675-1

I. ①动… II. ①林… III. ①火电厂-燃料-计量②火电厂-燃料-检验 IV. ①TM621.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 084624 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2011 年 5 月第一版 2011 年 5 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 26.5 印张 599 千字

印数 0001—3000 册 定价 60.00 元

敬 告 读 者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前 言

煤炭、燃油、水煤浆、燃气是火力发电厂的主要燃料。燃煤发电厂占最大的比例，约占全国总发电量的80%以上，因此以往有关燃料检验方面的书籍以煤炭为主。近年来，水煤浆、燃气、奥里乳化油等洁净燃料的应用得到蓬勃发展，急需对这些燃料的计量和检验技术进行了解。同时，随着燃料的短缺以及污染日益严重，人们对燃料的质量监督与检验越来越重视，很多新的检验方法和技术不断出现。过去对燃料的质量检验以容量法、质量法、比色法等常规化学分析方法为主，这些分析方法以人工分析为主，存在操作繁琐、试验时间长、影响因素多、准确度不高等缺点，已经不适应形势的发展，逐渐被高度自动化、快速分析、精确度高的仪器分析所代替，因此国家标准和行业标准也在不断更新。此外，我国的电力行业发展迅猛，随着燃料需求量的不断提高和燃料市场的开放，在燃料贸易过程中出现了质量上的弄虚作假以及数量上的短斤缺两等问题，容易引起贸易双方的纠纷，旧的商品煤采制样方法和计量方法已经不适应新的形势。2008年修订的国家标准对商品煤采制方法作了较大幅度的改动，大大提高了采制样的代表性，同时也修订了计量方法。基于这些情况，特编写了本书，在编写过程中以最新的国家标准作为参考资料。

入厂燃料的数量计量和质量检验工作对火力发电厂非常重要，能否保证工作过程中的公正性和公平性，将直接影响到电厂的发电成本，关及电厂的盈亏和发展前景。与以往有关燃料的书籍相比，本书对发电厂各种燃料的计量和检验技术进行了全面的介绍，不仅局限于煤炭，而且包括煤炭、燃料油、水煤浆、燃气等目前常见动力燃料的计量和检验方法的介绍，同时还介绍了化学常规分析方法以及温度测定仪表的基础知识，对一线检验人员非常有帮助。另外书中对同一个检验项目的多种检验方法也有所阐述，在介绍经典化学分析方法的同时，注重对仪器分析方法的介绍，如X荧光法等先进仪器分析方法。除了对各种检验方法进行详细介绍外，书中还介绍了各种检验方法的原理、影响因素、解决措施及相关概

念，以使读者能够对各检验方法有全面的了解。

本书第一篇由文胜编写，第二篇由林木松、李智、文胜编写，第三篇由张宏亮、陈刚编写，第四篇由卢国华、杨培秀编写，第五篇由林木松、钟丁平编写，全书由林木松、李智统稿、审核。本书在编写过程中得到了广东电网公司电力科学研究院各级领导的支持和帮助，在此表示感谢。

由于作者水平和时间所限，难免有疏漏与不妥之处，希望广大读者批评指正。

作 者

2011 年于广东电网公司电力科学研究院

目 录

前言

第一篇 基础知识

第一章 化学分析基础知识	2
第一节 酸碱滴定法	3
第二节 沉淀滴定法	4
第三节 络合滴定法	5
第四节 氧化还原法	8
第五节 质量分析法	11
第六节 比色分析法	13
第二章 煤质化验室测温仪表的基础知识	17
第一节 煤质化验室常用的温度测量方法	17
第二节 煤质化验室常用的温度测量仪表	20
第三章 天平及其使用	35
第一节 分析天平	35
第二节 电子天平	40

第二篇 煤炭的计量与质量检验技术

第四章 煤的物理化学性质	44
第一节 煤的物理特性	44
第二节 煤的化学性质	47
第五章 煤炭的数量验收方法	49
第一节 称量衡器	49
第二节 水尺计重	55
第三节 煤场存煤量盘点	57
第六章 煤质分析概述	60
第一节 煤质分析试验项目及其代表符号	60
第二节 煤质分析的“基”及其换算	63
第三节 煤质分析的一般规定	64
第四节 煤质分析中溶液的浓度表示方法	65

第七章 商品煤采样	67
第八章 煤样的制备	80
第九章 机械采制样	97
第一节 机械采样方法	97
第二节 机械采样机性能鉴定试验	108
第十章 煤的工业分析	130
第一节 煤中水分及其测定	130
第二节 煤中灰分及其测定	134
第三节 煤中挥发分及其测定	138
第四节 快速煤质工业分析仪	142
第十一章 煤的相对密度测定方法	147
第十二章 煤的元素分析	151
第一节 煤中碳、氢、氧、氮的存在形态和测定意义	151
第二节 煤中碳、氢的测定（常规法）	152
第三节 煤中氮的测定	157
第四节 电量—质量法	159
第五节 高温燃烧红外热导法	161
第六节 高温燃烧热导法	164
第七节 氧的计算	166
第十三章 煤中全硫及其测定	168
第一节 煤中硫元素	168
第二节 测定硫的重要意义	168
第三节 艾氏卡法	169
第四节 高温燃烧中和法	170
第五节 库仑法	174
第六节 红外光谱法	180
第七节 煤中各种形态硫的测定	182
第十四章 煤的发热量及其测定	185
第一节 煤的发热量测定的意义	185
第二节 煤的发热量定义、单位及表示方法	185
第三节 氧弹量热法原理	187
第四节 校正	188
第五节 实验室条件设备及测定步骤	191
第六节 结果计算	194
第七节 热容量标定和 V 与 $(t-t_1)$ 关系曲线的绘制	195

第十五章 煤的可磨性指数及磨损指数的测定	198
第一节 煤的可磨性指数及其测定方法	198
第二节 煤的磨损性及其测定方法	203
第十六章 煤灰成分分析	207
第一节 煤灰的化学组成及灰样熔融	207
第二节 煤灰中 SiO_2 含量测定	209
第三节 煤灰中 Fe_2O_3 含量测定	215
第四节 煤灰中 Al_2O_3 含量测定	216
第五节 煤灰中 CaO 含量测定	219
第六节 煤灰中 MgO 含量测定	221
第七节 煤灰中 TiO_2 含量测定	223
第八节 煤灰中 P_2O_5 含量测定	226
第九节 煤灰中 SO_3 含量测定	228
第十节 煤灰中 K_2O 和 Na_2O 含量测定	232
第十一节 原子吸收分光光度法	235
第十二节 能量色散 X 射线荧光法	239
第十三节 煤灰成分分析在生产中的应用	243
第十七章 煤灰熔融性及其测定	244
第一节 概述	244
第二节 煤灰熔融性测定方法——角锥法	245
第三节 特征熔融温度的观察	249
第四节 影响煤灰熔融性结果的因素	249
第五节 炉内气氛性质的检查	251
第六节 煤灰黏度	252
第十八章 煤质在线检测技术	253
第一节 应用煤质在线检测技术的意义	253
第二节 在线煤质检测技术的方法和原理	254
第三节 在线测量方法的比较	256
第四节 煤质在线测量技术在国内外中的应用情况	256

第三篇 燃料油的计量与质量检验技术

第十九章 燃料油的分类、特性及基准换算	260
第一节 普通燃料油的分类与特性	260
第二节 奥里油	262
第三节 燃料油的基准	266
第二十章 燃料油质量监督及计量	268

第一节	燃料油质量监督	268
第二节	燃料油的计量	269
第二十一章	燃料油采样	275
第二十二章	燃料油密度的测定	284
第一节	密度的表示方式及影响因素	284
第二节	密度计法	285
第三节	密度瓶法	287
第二十三章	燃料油黏度的测定	291
第一节	黏度的表示方式及影响因素	291
第二节	运动黏度和动力黏度测定方法	295
第三节	恩氏黏度	298
第四节	重油的黏温特性	301
第二十四章	燃料油中灰分和机械杂质含量的测定	303
第一节	燃料油中灰分含量的测定	303
第二节	燃料油中机械杂质含量的测定	305
第二十五章	燃料油中水分含量的测定	308
第一节	燃油中水分的来源及存在形式	308
第二节	蒸馏法	309
第三节	其他方法介绍	311
第二十六章	燃料油中全硫含量测定	313
第一节	燃油中硫的存在形式和常用测定	313
第二节	弹筒法	314
第三节	X 荧光法	315
第四节	燃灯法	317
第五节	管式炉法	319
第二十七章	燃料油闪点及凝点等物理特性的测定	322
第一节	燃料油闪点、燃点、自燃点的测定	322
第二节	燃料油的凝点和低温流动性	325
第二十八章	燃料油的发热量测定及 C、H、N 元素分析	329
第一节	燃料油的发热量测定	329
第二节	燃油元素的组成与分析方法	331
第三节	改进开氏法测定燃油中的 N	332

第四篇 水煤浆的计量与质量检验技术

第二十九章	水煤浆特性及基准换算	336
-------	------------	-----

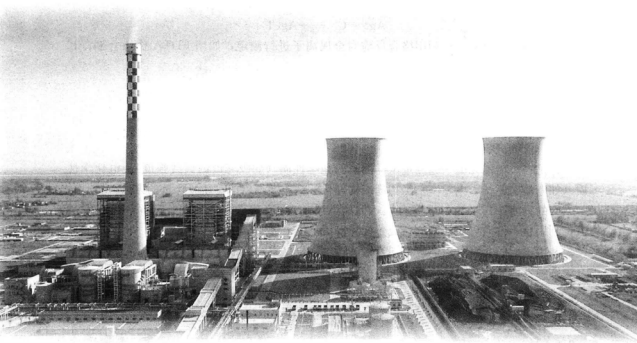
第一节	水煤浆特性	336
第二节	水煤浆的基准及换算	339
第三节	水煤浆常规分析项目的分析方法说明	340
第三十章	水煤浆的质量监督与计量、采制样方法	341
第一节	水煤浆的质量监督	341
第二节	水煤浆的计量	342
第三节	水煤浆的采样方法	344
第三十一章	水煤浆的表现黏度和密度测定	347
第一节	水煤浆的表现黏度	347
第二节	水煤浆的密度	349
第三十二章	水煤浆的稳定性和 pH 值测定	352
第一节	水煤浆的稳定性	352
第二节	水煤浆 pH 值的测定	355
第三十三章	水煤浆的粒度分析	358
第一节	筛分试验	358
第二节	激光粒度仪	360

第五篇 燃气的计量与质量检验技术

第三十四章	燃气的特性	364
第一节	燃气的分类	364
第二节	燃气的特性指标	365
第三十五章	燃气的计量方法	367
第三十六章	燃气的采样方法	373
第三十七章	燃气的烃类组成分析	385
第三十八章	燃气中水分含量的测定	396
第三十九章	燃气中硫含量测定	399
第一节	碘量法测定燃气中 H_2S 的含量	399
第二节	燃气中总硫的测定	403
第四十章	燃气发热量及相对密度的测定	407
第一节	燃气发热量的测定	407
第二节	燃气的相对密度测定	411
参考文献		413

第一篇

基础知识



第一章 化学分析基础知识

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。它主要可以分成定性分析和定量分析两个部分，定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素或离子所组成，定量分析是测定各组成部分的含量。

根据分析任务、分析对象和具体要求的不同，分析方法又可分为两大类，即化学分析方法与仪器分析方法。

一、化学分析方法

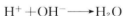
以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

经过化学反应及一系列操作步骤，使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再通过称量该化合物的质量，从而计算出待测组分的百分含量，这样的方法称为重量分析法。

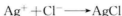
将一种已知准确浓度的溶液（称为标准溶液）滴加到被测试样的溶液中，直到所加入标准溶液的量与被测组分的含量相当时（称为等当点），由所用标准溶液的体积及其浓度计算出被测组分的含量，这样的方法称为容量分析法。滴加标准溶液的操作过程称为滴定。

属于容量分析的测定方法一般可分为四类：

（1）酸碱滴定法（又称中和法）——利用中和反应对酸碱进行测定，其反应可表示为



（2）沉淀滴定法（又称容量沉淀法）——利用生成沉淀的反应进行测定，如银量法，其反应为



（3）络合滴定法——利用络合反应对金属离子进行测定，如用 EDTA 作络合剂，其反应为



（4）氧化还原法——利用氧化还原反应进行测定，其反应为



二、仪器分析方法

这是一类借助光电一起测量试样溶液的光学性质（如吸光度或谱线强度）、电化学性质（如电流、电位、电导率）等物理或物理化学性质而求出待测组分含量的方法。

有的物质，其吸光与浓度有关，例如 KMnO_4 的溶液越浓，其颜色越深，吸光度越大，利用这一性质可作锰的比色或分光光度法测定。

利用不同的元素可以产生不同光谱的特性，根据谱线的强度不同进行定量测定，这种方法称为发射光谱分析。

由于测量技术的不断改进,近年来,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,而有了原子吸收分光光度法。

另外,还有一些应用物质的电学及电化学性质来测定物质组分的含量,称为电学分析法。

仪器分析的优点是操作简便而快速,最适用于生产过程中的控制分析,尤其在含量很低时,更加需要用仪器分析。在进行仪器分析之前,时常要用化学分析方法对实验进行预处理(如富集、除去干扰物质等),在建立测定方法的过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需要采用化学测定,因此化学分析方法与仪器分析方法是互为补充的。

第一节 酸碱滴定法

酸碱滴定法又称为中和法,是以酸碱反应为基础的滴定分析法。在酸碱滴定中,经常要用到酸、碱标准溶液,它们的浓度是经过标准测定的。过去用克分子、克当量浓度表示溶液的浓度,现在用物质的量浓度表示,其单位是 mol。本节主要简述溶液的浓度。

一、摩尔

摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳 12 的原子数目相等。在使用摩尔单位时,应该指明其基本单元是原子、分子、离子、电子或其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

在实际使用中,用摩尔单位就可以把化学反应的数量关系简单地表达出来。

例如:



式(1-1)表达为:1mol 的碳原子与 1mol 的氧分子化合成 1mol 的二氧化碳分子。

式(1-2)制备三氧化硫表达为:2mol 的二氧化硫分子与 1mol 的氧分子完全反应生成 2mol 的三氧化硫分子。

二、量浓度

这种浓度是表示单位体积溶液中所含溶质的物质的量,也可以说某物质所具有摩尔数除以该物质所占的总体积,单位为摩尔/升,符号为 mol/L。

物质的量浓度与过去的克分子浓度不完全相同。克分子浓度与克分子有关,只有当基本单元为 1 个克分子时,物质的量浓度才与过去的克分子浓度相同;否则不同。

如 $c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$, 基本单元是盐酸分子,相当于克分子浓度 1mol/L。

物质的量浓度表示溶液浓度的表达式如下:

$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单元是氢氧化钠分子,其摩尔质量为 40g/mol, 溶液的浓度为 1mol/L, 即每升溶液中含有 40g 氢氧化钠。

$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 3\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单元是 $\frac{1}{2}$ 个硫酸分子,其摩尔质量为 49g/

mol, 溶液的浓度为 3mol/L, 即每升溶液含有 49g 硫酸。

$c\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right)=1\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单元是 $\frac{1}{2}$ 个钙离子, 其摩尔质量为 20.04g/mol, 溶液的浓度为 1mol/L, 即每升溶液中含有 20.40g 钙的阳离子。

【例 1-1】 为了测定 NaOH 溶液的浓度, 吸取 NaOH 溶液 20.00mL, 用 0.2mol/L 的 HCl 标准溶液滴定, 用去 HCl 溶液 25.00mL, 求 NaOH 的物质的量浓度。

解 其反应方程为



即 1mol 的 NaOH 与 1mol 的 HCl 反应, 所以 NaOH 的物质的量浓度为

$$0.2 \times 25.00 = 20.00X$$

则

$$X = 0.25\text{mol/L}$$

三、酸碱指示剂

在酸碱滴定中, 采用一种能在酸碱溶液中改变颜色的物质 (称为指示剂) 来判断反应的完成点。通常把这种“点”称为达到中和, 酸碱完全反应, 溶液变成中性, 从化学计算的角度来说, 酸碱反应恰好, 即既没有过剩的酸, 也没有过剩的碱。分析化学中称这样的状态为等当点。对指示剂的要求, 就是要尽可能准确地指出等当点, 根据指示剂发生颜色变化而终止滴定的一点称为滴定终点。例如酚酞指示剂在酸性溶液中, 当 H^+ 浓度较高时, 形成无色分子, 但随着溶液中 H^+ 浓度的降低, OH^- 浓度的增加, 酚酞结构发生变化, 进一步电离成红色离子。

第二节 沉淀滴定法

沉淀滴定法是基于沉淀反应的容量分析方法。应用于沉淀滴定法的沉淀反应必须符合下列条件:

- (1) 沉淀反应进行得相当迅速, 生成的沉淀溶解度很小。
- (2) 能够用适当的指示剂或其他方法指示反应的等当点。
- (3) 沉淀的吸附现象应不妨碍终点的确定。

如利用下列生成难溶银盐的反应, 即

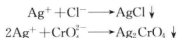


这种利用生成难溶银盐反应的测定方法称为银量法。

一、分步沉淀

在含有多种离子的沉淀中加入某种试剂时, 该试剂往往可以和这些离子生成难溶化合物。

如在含有 0.10mol/L Cl^- 和 0.10mol/L CrO_4^{2-} 的溶液中, 逐滴加入 AgNO_3 溶液, 可发生下列反应, 即



AgCl 和 Ag_2CrO_4 这两种化合物中首先达到溶度积的先沉淀。它们开始生成沉淀时所需要的 Cl^- 浓度可通过其溶度积分别计算出来。

例如：已知 $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9.0 \times 10^{-12}$, 所以 Cl^- 开始沉淀时所需的 Ag^+ 浓度为

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.56 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

CrO_4^{2-} 开始沉淀时所需的 Ag^+ 浓度为

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.10}} = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

可见 Cl^- 开始沉淀时所需要的 Ag^+ 浓度比 CrO_4^{2-} 开始沉淀时所需要的 Ag^+ 浓度小得多, 即 AgCl 首先达到溶度积, 先沉淀。

Ag_2CrO_4 沉淀开始生成后, 随着 AgNO_3 溶液的不断加入, AgCl 沉淀的不断析出, 溶液中 Cl^- 浓度不断降低, 为了继续析出 AgCl 沉淀, 必须继续加入 AgNO_3 溶液, 使 Ag^+ 浓度不断增加, 当 Ag^+ 浓度增加到 $9.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 即达到了 Ag_2CrO_4 同时沉淀。此时, Cl^- 浓度应为

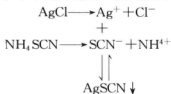
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}, \text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{9.5 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

即 Ag_2CrO_4 开始沉淀时, Cl^- 已几乎沉淀完了。这种利用溶度积的大小不同进行沉淀的方法称为分步沉淀。

二、沉淀的转化

一种难溶的化合物, 例如 AgCl 受到 NH_4SCN 作用时, 可转变成另一种难溶的化合物 AgSCN , 这种现象称为沉淀的转化。

上述反应的进行可以解释如下: 在有 AgCl 沉淀的溶液中含有 Ag^+ , 当在此溶液中加入 NH_4SCN 溶液时, 由于 AgSCN 溶度积 ($K_{\text{sp}, \text{AgSCN}} = 0.49 \times 10^{-12}$) 小于 AgCl 的溶度积 ($K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$), 因此溶液中的 Ag^+ 与 SCN^- 浓度的乘积超过了 AgSCN 的溶度积, 于是析出 AgSCN 沉淀。由于 AgSCN 沉淀析出, 溶液中 Ag^+ 浓度降低, 此时溶液对于 AgCl 来说是未饱和的, AgCl 沉淀就开始溶解。由于 AgCl 沉淀的溶解, Ag^+ 浓度增加, AgSCN 沉淀将不断地析出。如此继续进行, 直到达到平衡。转化过程的反应式为



第三节 络合滴定法

近年来, 在煤灰分析中普遍应用络合滴定法来分析 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属

离子。络合滴定法是利用形成稳定络合物的络合反应来进行滴定的容量分析方法。

一、络合物

在 AgNO_3 溶液中滴入 NaCl 溶液，将立即有白色 AgCl 沉淀生成，即



如果在这一体系中加入过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，则白色 AgCl 溶解，体系成为无色透明的液体，这时再滴加 Cl^- ，就不会出现白色的沉淀，可见溶液中已没有足够量的 Ag^+ 生成 AgCl ，也就是说大量 Ag^+ 消失了。这是因为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加到 AgCl 中生成了可溶于水的复杂离子——银氨络合离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，另外 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 本身的电离度很小，以致在溶液中只有极微量的 Ag^+ ，其浓度和加入的 Cl^- 之乘积小于 $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}$ ，所以没有 AgCl 沉淀。类似于 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的电离度很小的这类复杂离子称为络合离子。

银氨络合离子中的 Ag^+ 称为络合离子的中心离子，其中的 NH_3 称为络合离子的内配位体。因此，络合离子是由中心离子和一定数量的内配位体构成的。内配位体的数量称为中心离子的配位数。 Ag^+ 的配位数为 2。内配位体可以是分子，也可以是与中心离子具有

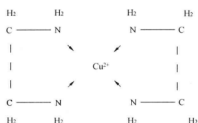


图 1-1 铜离子与乙二胺络合物结构图

相反电荷的离子，例如铜氨络合离子 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 中的 Cl^- 是具有和中心离子 Cu^{2+} 相反电荷的离子。络合离子的电荷数等于中心离子的电荷数和内配位体电荷数的代数和。

在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中， Ag^+ 的配位数为 2，每一个内配位体 NH_3 只能满足 Ag^+ 的一个配位数。如果一个内配位体能满足一个中心离子的两个配位数，并且和中心离子构成环状结构，则这种络合物称为螯合物。如 Cu^{2+} 的配位数为 4，乙二胺可以满足 Cu^{2+} 的两个配位数，因而有两个乙二胺就能满足 Cu^{2+} 的全部配位数，见图 1-1。

二、络合离子的稳定常数

以煤灰分析中络合滴定 Ca^{2+} 为例，即



用质量作用定律表示为

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 4.9 \times 10^{10}$$

$K_{\text{稳}}$ 称为络合物稳定常数，不同的络合物，均有各自的稳定常数。从络合物稳定常数的大小可以比较络合物的稳定性，稳定常数越大，络合物越稳定。

$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]} = 2.04 \times 10^{-11}$$

不稳定常数越小，络合物越稳定。

三、络合剂

凡能和正离子形成络合离子的物质均称为络合剂，常用的有机络合剂是胺二乙酸基团 $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 的衍生物。由于应用最广的络合剂乙二胺四乙酸在水中溶解度很

小, 因此用其二钠盐, 分子式见图 1-2。

在化学反应式中, 又常用 H_4Y 代表乙二胺四乙酸, 用 Na_2H_2Y 代表其二钠盐。

不论金属离子的原子价是多少, 在一般情况下, EDTA 与 1~4 价的金属离子都能形成配位比为 1:1 而易溶于水的络合物。例如:



以上特点是络合滴定法得以发展的主要原因。

四、金属指示剂

金属指示剂多属有机染料, 它在一定的 pH 值条件下, 能与溶液中的被测金属离子发生络合反应, 生成具有一定颜色的络合物。

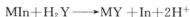
其作用原理如下:

如以 M 表示金属离子, In 表示指示剂的阴离子, 则两者发生络合反应, 可用下式表示为



(甲色) (乙色)

由上式可见, 金属离子与指示剂所生成的金属指示剂络合物 (MIn) 的颜色 (乙色) 不同于指示剂原来的颜色 (甲色), 但此络合的稳定性比金属—EDTA 络合物的稳定性差, 因此在用 EDTA 溶液滴定时, 开始 EDTA 只与溶液中的金属离子络合, 接近终点时, EDTA 才逐渐夺取金属与指示剂所形成络合物中的金属离子 (M), 使指示剂的阴离子 (In) 游离出来。滴定时, 指示剂的颜色变化可用下式表示, 即



(乙色) (甲色)

所以, 当溶液显示指示的颜色时, 即为滴定终点。

五、络合滴定的方式及其应用

在络合滴定中, 采用不同的滴定方式可以扩大络合滴定的应用范围, 常用的有以下几种。

1. 直接滴定法和返滴定法

直接滴定法: 将试样处理成溶液后, 调节至所需要的酸度, 加入必要的其他试剂和指示剂, 直接用 EDTA 滴定。

返滴定法: 在试液中先加入过量的 EDTA 标准溶液, 用另一种金属盐类标准溶液滴定过量的 EDTA, 由两种标准溶液的浓度和用量即可求得被测物的含量。

2. 置换滴定法

在直接滴定法和返滴定法都遇到困难时, 可以利用置换反应置换出相当量的另一金属

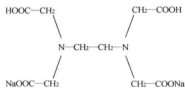


图 1-2 EDTA 二钠盐分子式

离子,或置换出 EDTA,然后滴定,这就是置换滴定法。

如以煤中滴定 Al^{3+} 为例,当用 EDTA 滴定时,存在下列问题:

(1) Al^{3+} 对二甲酚橙指示剂有封闭的作用。

(2) Al^{3+} 与 EDTA 络合缓慢,需要过量的 EDTA,并加热煮沸,其络合反应才比较完全。

(3) 在酸度不高时, Al^{3+} 会水解生成一系列多核羟基络合物,如 $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})_3]^{3+}$ 和 $[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_6]^{3+}$, 它们与 EDTA 的反应缓慢,络合比不定,对滴定不利,甚至将酸度提高至 EDTA 滴定 Al^{3+} 的最高酸度 ($\text{pH}=4.1$) 仍不能避免多核络合物的形成。

为滴定 Al^{3+} , 可在分离出 SiO_2 后的溶液中另加入过量的 EDTA, 调节溶液的 pH 值为 6, 使其余种金属离子络合, 再用锌盐回滴过剩的 EDTA, 然后加入过量的 NaF 以置换出与 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 络合的 EDTA, 最后通过锌盐滴定这些 EDTA 的量求出 Al^{3+} 与 Ti^{4+} 的总量, 减去 Ti 的含量后即为铝含量。

反应式如下:

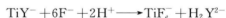
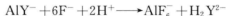
(1) 加入过量的 EDTA。



(2) 加锌盐回滴过剩的 EDTA。



(3) 加过量的 NaF。



(4) 用锌盐滴定 Al、Ti 释放出的 EDTA。



第四节 氧化还原法

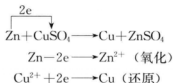
氧化还原法是基于溶液中氧化剂与还原剂之间电子转移的反应来进行滴定的方法。

一、氧化还原反应的本质

氧化还原反应的本质是反应中有某些元素的化合价发生了变化, 如金属锌与硫酸铜溶液的反应为



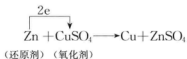
在上式中, 锌的化合价由 0 升到 +2, 铜的化合价由 +2 降为 0。在这一类反应中可以看出, Cu^{2+} 得到电子是 Zn 失去电子的过程, 即



通常把有电子得失的化学反应统称为氧化还原反应。现把氧化还原反应的几个基本概念概括如下:

(1) 失去电子(化合价升高)的过程叫做氧化,得到电子(化合价降低)的过程叫做还原。

(2) 失去电子的物质叫做还原剂,得到电子的物质叫做氧化剂。



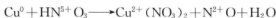
(3) 某一元素失去电子时,必定有另一元素得到电子,而且得失电子数必然相等。

二、氧化还原方程式的配平

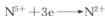
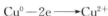
配平氧化还原方程式,必须知道氧化剂在给定条件下反应后的生成物,然后根据反应中还原剂失去的电子数和氧化剂得到的电子数必定相等,以及反应前后各元素的原子数目也必定相等的原则,来配平氧化还原方程式。

下面举例说明配平氧化还原方程式的方法。

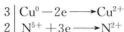
例如:铜和稀硝酸作用,反应式为



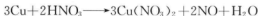
在上式中,铜的化合价从0升高到+2,失去2个电子而被氧化;硝酸分子中氮的化合价从+5降到+2,得到3个电子而被还原,即



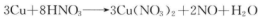
由于反应中得失电子数必定相等,因此氧化3个铜原子需要2个硝酸分子。



由此可知,反应结果生成3个硝酸铜分子和2个一氧化氮分子,即



比较上式两边氮原子数,右边较左边多6个。为了使两边氮原子数相等,必须在左边加上6个硝酸分子,这样就一共有8个硝酸分子参加反应,但其中只有2个分子用来使铜氧化,反应式为



再比较上式两边氢原子数,方程式左边有8个氢原子,因此右边必须生成4个水分子,即



最后核对两边的氧原子数,左边是24个氧原子,右边也是24个氧原子,所以方程式已配平。

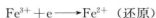
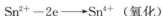
例如:反应式为



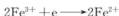
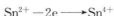
用离子式写出反应物和生成物,即



将上式写成两个半反应方程式, 即



根据氧化剂与还原剂得失电子数目相等的原则, 将两个半反应方程式合并后, 就得到了配平的离子方程式, 即



添上不参加反应的正离子及负离子, 写出相应的分子式, 然后核对方程式两边各种原子数目是否相等, 如相等, 则得到配平的分子方程式, 即



三、氧化还原当量

由于氧化还原反应的本质是电子的得失, 因此在氧化还原反应中, 氧化剂或还原剂的当量是以氧化剂得到 1 个电子或还原剂失去 1 个电子所需要量来计算的。如硫酸亚铁与高锰酸钾在稀硫酸溶液中反应, 其配平的氧化还原方程式为



其中高锰酸钾中锰的化合价从 +7 降到 +2, 得到 5 个电子, 即一个高锰酸钾分子通过上述反应可得到 5 个电子, 因而每得到 1 个电子所需高锰酸钾的量应该是其分子量的 1/5。

硫酸亚铁中铁的化合价从 +2 升高到 +3, 失去 1 个电子, 即 1 个硫酸亚铁分子通过上述反应, 失去 1 个电子, 所以它失去 1 个电子所需硫酸亚铁的量即为其分子量。氧化剂当量与还原剂当量的计算公式为

$$\text{氧化剂当量} = \frac{\text{氧化剂的分子量}}{\text{反应中得到的电子数}} \quad (1-3)$$

$$\text{还原剂当量} = \frac{\text{还原剂的分子量}}{\text{反应中失去的电子数}} \quad (1-4)$$

所以上述反应中

$$\text{高锰酸钾的当量} = \frac{\text{高锰酸钾的分子量}}{5} \quad (1-5)$$

$$\text{硫酸亚铁的当量} = \frac{\text{硫酸亚铁的分子量}}{1} \quad (1-6)$$

在氧化还原反应中, 要使氧化剂和还原剂完全作用, 反应物之间的当量数必须相等。在上述反应中, 1 当量高锰酸钾能与 1 当量硫酸亚铁完全反应, 即 1/5mol 高锰酸钾能与 1mol 硫酸亚铁完全反应。

四、计算示例

【例 1-2】 用 30.00mLKMnO₄ 恰能氧化一定质量的 KHC₂O₄ · H₂O, 同样质量的 KHC₂O₄ · H₂O 又恰能被 25.20mL0.200 0mol/LKOH 溶液中和, 求 KMnO₄ 溶液的当量浓

度为多少?

解 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 KMnO_4 溶液作用的结果是 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 $\text{KHC}_2\text{O}_4^{2-}$ 被氧化, 所以

$$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 当量} = \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{2}$$

与 KMnO_4 作用的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的克当量数应为

$$W_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{2000}$$

$W_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 与 KOH 作用的结果是 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的 H^+ 被中和, 所以

$$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ 当量} = \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{1}$$

与 KOH 作用的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的克数应为

$$W_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = N_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{1000}$$

已知两次作用的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量相等, 而 $V_{\text{KMnO}_4} = 30.00\text{mL}$, $V_{\text{KOH}} = 25.20\text{mL}$, $N_{\text{KOH}} = 0.2000$, 则

$$N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{2000} = N_{\text{KOH}} V_{\text{KOH}} \frac{M_{\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{1000}$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad N_{\text{KMnO}_4} \times 30.00 \times \frac{1}{2000} &= 0.2000 \times 25.20 \times \frac{1}{1000} \\ N_{\text{KMnO}_4} &= 0.3360 \end{aligned}$$

第五节 质量分析法

一、概述

质量分析一般是将试样中的被测组分与其他组分分离, 然后测定该组分的质量, 根据测得的质量算出试样中被测组分的含量。

在质量分析法中, 应用最普遍而又最重要的是沉淀质量法。此法就是利用沉淀反应, 通过加过量的沉淀剂于试样溶液中, 使被测组分定量地形成难溶的沉淀, 经过滤、洗涤、烘干 (或灼烧)、称量后, 根据称得的质量计算出被测组分的含量。例如: 在测定煤灰中的三氧化硫含量时, 加过量的 BaCl_2 溶液 (称为沉淀剂) 于试液中, 使 SO_4^{2-} 完全沉淀成 BaSO_4 , 经过滤、洗涤、干燥后, 称量 BaSO_4 的质量, 根据 BaSO_4 的质量计算煤灰中三氧化硫的含量。

二、质量分析对沉淀的要求

质量分析是根据沉淀称量形式的质量来计算分析结果的, 因此对欲分离的沉淀有严格的要求。这些要求主要是:

- (1) 沉淀分离要完全。
- (2) 沉淀要纯净, 带入的杂质尽可能少。

(3) 沉淀要易于分离和洗涤。

(4) 沉淀组分要稳定, 尤其是称量时要符合计算所用的分子式, 并且有足够的质量, 以减少称量误差。

三、沉淀进行的条件

为了得到纯净和易于分离、洗涤的沉淀, 如硫酸钡类晶体型的沉淀, 其合适的沉淀条件是:

(1) 沉淀应在适当稀的溶液中进行。这样, 当沉淀开始时, 溶液过饱和度就不致太大, 可以使晶核生成的速度降低, 生成的晶核较少, 有利于晶体逐渐长大。

(2) 开始沉淀时, 用较稀的沉淀剂在不断搅拌下均匀而缓慢地滴加, 以免发生局部过饱和度太大, 同时也能维持一定的过饱和度。

(3) 沉淀应在热溶液中进行, 使沉淀的溶解度略有增加, 过饱和度相对降低, 有利于晶体生长, 同时温度升高, 吸附杂质的作用也有所减小。为了防止在热溶液中因溶解度增大而造成损失, 沉淀完毕, 应待陈化、冷却后, 再过滤、洗涤。

陈化的作用是在沉淀后, 让沉淀在溶液中放置一段时间 (应保持一定温度), 由于微小的晶体比粗晶体溶解度大, 当溶液中大、小晶体同时存在时, 溶液对大晶体已达到过饱和, 而对微小晶体尚未达到饱和, 于是微小晶体就逐渐溶解, 溶液对大晶体成为过饱和, 小晶体就要继续溶解, 这样继续下去, 基本上消除了微小的颗粒, 获得了粗晶体。由于粗晶体总表面积较小, 因此吸附杂质较少, 而且吸留在小晶体内部的杂质也在溶解过程中转入溶液。

四、质量分析结果的计算

在质量分析中, 通常按下式计算被测组分的百分含量, 即

$$X = \frac{W}{M} \times 100 \quad (1-7)$$

式中 X ——被测组分的百分含量, %;

W ——被测组分的质量, g;

M ——试样质量, g。

如质量测定煤灰中的 SiO_2 , 称样 0.500 0g, 析出硅胶沉淀后均烧成 SiO_2 的形式称量, 得 0.272 8g, 则试样中 SiO_2 的百分含量为

$$\text{SiO}_2 = \frac{0.2728}{0.5000} \times 100\% = 54.56\%$$

但是在很多情况下, 沉淀的称量形式与要求的被测组分的表示形式不一样, 这时需要由称量形式的质量计算出被测组分的质量, 即

$$W = FW_1 \quad (1-8)$$

式中 W ——被测组分的质量, g;

W_1 ——称量形式的质量, g;

F ——换算因数 (或称为化学因数)。

【例 1-3】 称取煤灰试样 0.503 5g, 用硫酸钡质量法测定其中 SO_3 的含量, 得 BaSO_4

质量为 0.116 6g, 求试样中 SO_3 的质量百分数含量。

解 BaSO_4 换算为 SO_3 的因数为

$$F = \frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4} = \frac{80}{233.4}$$

所以
$$\text{SO}_3 = \frac{0.1166 \times \frac{80}{233.4}}{0.5035} \times 100\% = 7.94\%$$

第六节 比色分析法

一、概述

许多物质都具有一定的颜色, 例如高锰酸钾盐溶液呈紫色, 硫氰酸铁络合物的溶液为红色。这些溶液颜色的深浅与有色物质在溶液中的浓度有关, 有色溶液的浓度越大, 颜色越深。

比色分析法就是通过比较溶液颜色的深度来确定被测物质含量的一种方法。在进行比色分析时, 采用一种合适的试剂将试样溶液的被测组分转变为有色物质, 从而得到一种有色溶液。这类用途的试剂称为显色剂; 这类反应称为显色反应。被测组分在溶液中的浓度越高, 则所得有色溶液的色度就越深。在相同条件下, 将此有色溶液与一系列已知浓度的被测组分的有色溶液进行比较, 从而求出被测物质在试样中的百分含量。

在比色分析中, 大多数显色反应的灵敏度都很高, 甚至数微克的物质也可充分显色, 所以比色分析大都用来测量微量组分。随着比色仪器与方法的不断改进和发展, 目前比色分析法已越出测定微量组分的范围, 可用于中量及大量组分的测定。

比色分析法具有较高的灵敏度和一定的准确度, 使用一般的比色计, 通常可准确测得含量为 0.001% 左右的组分。对这样低含量的组分, 如采用容量法或质量法进行测定, 则误差很大, 甚至测不出结果。但比色法对高含量组分的测定, 其相对误差一般要大于质量法和容量法。

在煤灰分析中, 常用比色法测定 TiO_2 、 P_2O_5 、 SiO_2 等组分。

二、比色分析法的基本原理

1. 单色光和溶液的颜色

日常所见的白光(如日光)是波长范围为 400~760nm 的电磁波。当一束白光经棱镜分光后, 色散为红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七种色光, 这种只具有一种波长, 不能再行分解的色光称为单色光。因此, 白光是由各种不同波长的单色光按一定比例混合而成的复色光。

把两种适当颜色的光按一定的强度比例混合后, 可以形成白光, 这两种色光称为互补色。

图 1-3 中处于直线关系的两种色光为互补色, 例如黄光和蓝光可混合成白光。波长范围为 400~7600nm 的光 ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$) 是人的视觉所能觉察到的, 故称为可见光。波长



图 1-3 各种色光的互补关系

小于 400nm 的光为紫外光，大于 760nm 的光为红外光。各种色光的近似波长范围列于表 1-1。

溶液呈现不同的颜色，是由于溶液中的有色质点——分子或离子选择性地吸收了某种颜色（某波段）的光所引起的。例如一束白光通过 KMnO_4 溶液时，选择性地吸收了白光中的紫色光，其他色光透过溶液。从图 1-3 来看，透过光中除了紫色光外，白光中其他颜色的光均两两互补，即混合成白光透过溶液，而在透过光中只剩下紫色光，所以 KMnO_4 溶液呈紫色。因此，在进行比色分析时，必须选择能被有色物质吸收得最多的那一部分光波进入溶液。

表 1-1

各种色光的近似波长范围

(nm)

颜 色	波 长	颜 色	波 长
红	620~760	青	480~500
橙	590~620	蓝	430~480
黄	560~590	紫	400~430
绿	500~560		

2. 兰伯特—比耳定律

当强度为 I_0 的单色光（具有单一波长）射入某一对该波长的光具有选择性吸收的溶液时，一部分光便被吸收，而透过溶液的光的强度 I 则将小于 I_0 ，见图 1-4。比色分析法所依据的基本定律有两个，即兰伯特定律和比耳定律。

（1）兰伯特定律：当一束单色光通过某一吸收溶液时，入射光强度 I_0 、透射光强度 I 和液层厚度 b 有以下关系，即

$$\log \frac{I_0}{I} = Kb \quad (1-9)$$

式中 K ——比例常数；

I_0 ——入射光的强度；

I ——透射光的强度；

b ——比色皿厚度，mm。

K 值随有色溶液的性质、浓度以及光束波长的不同而改变。

（2）比耳定律：当一束单色光通过液层厚度一定的吸收液时，入射光强度 I_0 、透射光强度 I 和溶液浓度 c 有以下关系，即

$$\log \frac{I_0}{I} = K_1 c \quad (1-10)$$

式中 K_1 ——由入射光波长和液层厚度决定的常数。

当把式 (1-9) 和式 (1-10) 结合时，可得到

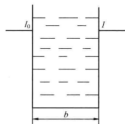


图 1-4 入射光透过溶液后的光强度衰减

$$\log \frac{I_0}{I} = abc \quad (1-11)$$

式中 a ——比例常数，只取决于入射光波长和吸收液的性质。

式 (1-11) 通常称为兰伯特—比耳定律。

实践证明，兰伯特定律符合所有的溶液，而比耳定律对某些溶液并不适用。

式 (1-10) 中的 $\log \frac{I_0}{I}$ 称为吸光度 (A)，又称消光值 (E) 或光密度 (D)，所以式 (1-10) 又可写为

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (1-12)$$

在比色分析法中还有一常用的术语——透光率，以 T 表示，公式为

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1-13)$$

$$A = -\log T \quad (1-14)$$

一般分光光度计的读数仪表上都有消光值 E 和透光率 T 这两种刻度。

三、比色方法

比色的目的就是借助于对比未知溶液和标准溶液（已知浓度）的颜色深浅，从而推断未知溶液的浓度。用来比色的用具原则上都可称为比色计，它们可以是最简单的玻璃比色管，直到分光光度计。比色法大体上可分为两大类，即目视法和光电法。

1. 目视比色法

目视比色法是指用眼睛来比较试样溶液和标准溶液颜色深度的比色法，这种方法使用无透明、尺寸完全一致的一系列玻璃管。这种玻璃管称为纳氏比色管，可配有磨口塞，以便摇混溶液，并可制成不同容积（如 25、50、100mL 等的溶液），以满足不同的需要。

比色时先配制一组浓度由小到大的标准溶液，这些溶液中所含待测物质的浓度为已知，并显现深浅不同的颜色。试液也按同样方法显色放入比色管中。由于各个比色管的尺寸一致，溶液的体积相同，因此比色管中溶液层的浓度和厚度也是相同的。比色时以白纸作背景，由管口向下观察或由侧面观察，找出颜色同未知溶液完全相同的标准溶液，则这个标准溶液的浓度就是未知溶液的浓度。如试液的颜色介于两个相邻浓度的标准溶液之间，则应补充一组浓度居中的标准溶液再作比较，直到找出颜色同未知溶液完全相同的标准溶液为止。

这种比色法使用的仪器简单、易行、经济，适于大批样品的例行分析，其缺点是由于用力目观察颜色，眼睛容易疲劳，同时因为每个人对颜色的感觉也不尽相同，故易产生主观误差，所以用目视法测定的准确度不是很高。此外，由于有色溶液都不够稳定，因此标准溶液不能久存，而每次需花较多时间进行配制，这对少量样品的分析很不经济。

2. 光电比色法

如前所述，兰伯特—比耳定律只适用于单色光，即单波长的光，但由于仪器制造上存在的实际问题，单一波长的光源不适于使用，故实际上只能使用波长范围较窄的光带，以便得到足够强的光源，而利于检测。通常窄光带可以通过使用滤光片或单色器获得，使用

滤光片的仪器称为光电比色计；使用单色器的仪器称为分光光度计。

根据兰伯特—比耳定律，以同一强度的单色光分别通过液层厚度相等而浓度不同的有色溶液时，光强的减弱仅与浓度有关。如用已知浓度的标准溶液，显色后在比色计或分光光度计上测定其吸光度，根据式 (1-12)，则得

$$A_0 = a_1 b_1 c_1 \quad (1-15)$$

在同样条件下，测定试样溶液的吸光度，则有

$$A_s = a_2 b_2 c_2 \quad (1-16)$$

由于有色化合物为同一物质，并且液层厚度相同，因此 $a_1 = a_2$ ， $b_1 = b_2$ ，将式 (1-15) 除以式 (1-16)，则得

$$\frac{A_0}{A_s} = \frac{c_1}{c_2} \quad (1-17)$$

即溶液的吸光度与有色溶液的浓度成正比。因 c_1 为已知， A_0 、 A_s 可直接测出，因此 c_2 即可求出。

在实际工作中，通常用一系列已知不同浓度的标准溶液，显色后分别测出吸光度，并根据对应的浓度绘制成工作曲线，然后再用同样的方法测出试样溶液的吸光度，从工作曲线上即可查出相应被测物质的含量。

第二章 煤质化验室测温仪表的基础知识

温度是煤质分析的基本参数之一，温度测量的准确与否，直接或间接地影响着分析结果的准确性，因此温度测量是煤质分析中重要的工作内容之一。要做到准确地测量分析对象的温度，就要求化验人员对所使用测温仪表的基本原理有所了解。

第一节 煤质化验室常用的温度测量方法

随着科学技术的发展，温度测量技术也发展得很快，从经典测量方法，如应用物体热胀冷缩的物理特性测温，到应用导体或半导体电阻随温度变化的特性测温，应用不同导体的热电效应测温，光学、声学测温，PN 结测温 and 石英晶体测温等，其中有些方法测量精度可达到很高。现介绍煤质化验室最常用的几种测温方法。

一、应用固体热胀冷缩测量

固体的长度随温度的变化而变化，一般为热胀冷缩，因此应用固体随温度变化的长度可测量温度。根据物理学原理，固体长度随温度的变化遵循以下公式，即

$$L_t = L_{t_0} [1 + \alpha_t (t - t_0)] \quad (2-1)$$

式中 L_t ——温度为 $t^\circ\text{C}$ 时的长度；

L_{t_0} ——温度为 $t_0^\circ\text{C}$ 的长度；

α_t ——固体在 $t_0 \sim t^\circ\text{C}$ 之间的平均线膨胀系数， $1/^\circ\text{C}$ （不同的物质该值不同）。

煤质化验室应用这一原理测温的仪表有杆式温度计和双金属片温度计。

1. 杆式温度计

杆式温度计的结构如图 2-1 所示，测量管由膨胀系数大的金属，如青铜、黄铜和铝制成。当测量管随温度变化而膨胀或收缩时，会带动传递杆上下移动，传递杆上的指针便随之偏转到相应的温度。杆式温度计多用于恒温水浴等以控制温度。

2. 双金属片温度计

双金属片温度计的结构如图 2-2 所示。它是利用膨胀系数不同的两个金属片叠焊在一

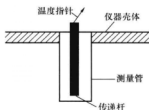


图 2-1 杆式温度计结构示意图

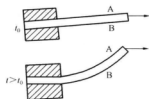


图 2-2 双金属片温度计结构示意图

起,当温度升高时,由于两金属片膨胀的程度不同,从而产生弯曲,温度越高,弯曲得越厉害,金属片的温度指针偏转角就越大,然后根据指针偏转角的大小,就可以测得相应温度的高低。

以上温度计因具有结构简单、成本低、耐用等特点,因此虽然精度不高,但仍广泛用于小量程的温度测量,如干燥箱中作为温度控制元件等。

二、应用液体热膨胀冷缩测温

液体的体积随温度而变化,一般也是热胀冷缩,因此应用液体随温度变化的体积可测量温度。根据物理学原理,液体体积随温度的变化遵循以下关系式,即

$$V_{t_2} - V_{t_1} = V_{t_0}(\beta_l - \beta_r)(t_2 - t_1) \quad (2-2)$$

式中 V_{t_2} 、 V_{t_1} 、 V_{t_0} ——液体在 t_2 、 t_1 、 t_0 ℃时的体积;

β_l 、 β_r ——液体和盛液体容器的体积膨胀系数, $1/^\circ\text{C}$ 。

为便于读取温度值,要求所有液体具有比容器大的体积膨胀系数,通常用酒精或水银,这便是酒精温度计或水银温度计。水银温度计比酒精温度计测量精度高。热量计测温用的贝克曼温度计就是水银温度计的一种。

三、应用热电阻测温

金属或金属氧化物等半导体的电阻都随温度变化而变化,将这个电阻值的变化通过电桥等电阻测量仪表显示出来就可达到测温的目的。

对热电阻材料有以下几点要求:

- (1) 物理化学性质稳定,并容易提纯和复制。
- (2) 电阻温度系数 TCR 要大,其计算见式 (2-3),即

$$\text{TCR} = \frac{R_{100} - R_0}{100R_0} \quad (2-3)$$

式中 R_{100} ——热电阻在 100°C 时的电阻值;

R_0 ——热电阻在 0°C 时的电阻值;

TCR——电阻温度系数, $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

- (3) 比阻 ρ 要大, ρ 为金属单位横截面单位长度的电阻值。

- (4) 电阻与温度的对应关系曲线越接近线性关系越好。

比较理想的热电阻材料有铂和铜。

铂热电阻的测量范围较广,常用于 $-200 \sim +600^\circ\text{C}$ 的范围内,也可用于 13K (-260°C) $\sim 1000^\circ\text{C}$ 的范围内,但价格昂贵。热量计测量桥路中就采用了铂热电阻感温元件。

在 $0 \sim 630^\circ\text{C}$ 条件下,电阻与温度的关系为

$$R_t = R_0(1 + At + Bt^2) \quad (2-4)$$

在 $-200 \sim 0^\circ\text{C}$ 条件下,电阻与温度的关系为

$$R_t = R_0[1 + At + Bt^2 + Ct^3(t - 100)] \quad (2-5)$$

式中 R_t 、 R_0 ——温度为 $t^\circ\text{C}$ 和 0°C 时的电阻值;

A、B、C——常数。

铜热电阻价格便宜,但测温范围窄。其电阻和温度在 $-50\sim+150^{\circ}\text{C}$ 范围内呈线性关系,即

$$R_t = R_0(1 + \text{TCR}t) \quad (2-6)$$

胶质层程序测定仪等记录中就采用铜热电阻作为温度补偿元件。

四、应用热电效应测温

如图 2-3 所示,将两种不同的导体或半导体(设为 A、B)的两端焊接或铰接在一起形成一个闭合回路,并将这两个接点放置在温度不同(设立 T 与 T_0 ,且 $T > T_0$)的热源中,则该回路就会产生热电势,这种现象称为热电效应。回路里产生的热电势由两部分组成,即温差电势和接触电势。

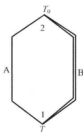


图 2-3 热电效应测温原理图

温差电势是在同一材料的导体两端因温度不同而产生的热电势。这个热电势的产生是由于高温端的自由电子能量大,低温端的自由电子能量小,因此高温端电子要向低温端移动,从而使低温端的自由电子过剩而带负电,高温端缺电子而带正电,导体两端就形成了由高温端指向低温端的静电场,这个静电场将阻止电子的移动,当两者达到动态平衡时,导体两端就会产生电势差,即温差电势。根据物理学理论推导,温差电势的大小由下式表示,即

$$E_A(T, T_0) = \int_{T_0}^T \sigma_A dT \quad (2-7)$$

式中 $E_A(T, T_0)$ ——导体 A 在两端温度分别为 T 和 T_0 时的温差电势 [T 与 T_0 的前后顺序表示电势的方向,故 $E_A(T, T_0) = -E_A(T_0, T_0)$];

σ_A ——汤姆逊系数,表示温度变化 1°C 时所产生的电动势,其值与材料性质和两端温度有关。

接触电势是在两种不同导体的接触面之间产生的。由于不同的金属材料,其内部自由电子的密度不同,当这两种导体(设为 A、B)接触时,自由电子就会从密度大的材料(设为 A)跑向密度小的材料(设为 B),此现象称为电子扩散。这样 A 导体失去电子而带正电, B 导体得到电子而带负电, A、B 之间就会产生电位差,形成静电场。该静电场方向与扩散方向相反,能够把自由电子从 B 吸向 A,阻碍扩散作用继续进行,直到由 A 扩散到 B 的自由电子数等于静电场作用下由 B 跑向 A 的电子数目时, A、B 间就形成了稳定的电位差,称为接触电势。根据物理学理论推导,其大小可用下列公式表示,即

$$E_{AB}(T) = \frac{KT}{e} \ln \frac{N_{AT}}{N_{BT}} \quad (2-8)$$

式中 $E_{AB}(T)$ ——导体 A 和 B 的接触点在温度为 T 时的接触电势 [A、B 的前后顺序代表电势的方向,故 $E_{AB}(T) = -E_{BA}(T)$];

K ——波尔兹曼常数;

T ——接触处的绝对温度;

e ——电子的电荷量,其值为 4.80×10^{-10} 绝对静电单位;

N_{AT} 、 N_{BT} ——导体 A、B 在温度 T 时的自由电子密度。

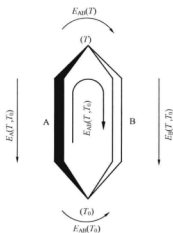


图 2-4 接触电势示意图

式(2-8)表明：接触电势的大小取决于两种导体的性质与接触点的温度。

以下分析回路的总热电势。由图 2-4 可以看出，回路中的总热电势 $E_{AB}(T, T_0)$ 应为

$$E_{AB}(T, T_0) = E_{AB}(T) + E_B(T, T_0) - E_{AB}(T_0) - E_A(T, T_0) \quad (2-9)$$

将式(2-7)和式(2-8)代入式(2-9)得

$$E_{AB}(T, T_0) = \frac{KT}{e} \ln \frac{N_{AT}}{N_{BT}} + \int_{T_0}^T \sigma_B dT - \frac{KT}{e} \ln \frac{N_{AT_0}}{N_{BT_0}} - \int_{T_0}^T \sigma_A dT \quad (2-10)$$

因此回路中的总热电势不仅与材料有关，而且与温度有关。当材料确定之后，总热电势只与温度有关，也就是说，总热电势 $E_{AB}(T, T_0)$ 与温度成单值函数关系，

则式(2-10)可写成

$$E_{AB}(T, T_0) = f_{AB}(T) - f_{AB}(T_0) \quad (2-11)$$

或

$$E_{AB}(T, T_0) = e_{AB}(T) - e_{AB}(T_0) \quad (2-12)$$

式中 $e_{AB}(T)$ 、 $e_{AB}(T_0)$ ——热接点 1 与冷接点 2 的分热电势。

以上应用热电效应测温的原理也就是热电偶的工作原理。

五、其他测温方法

在需要进行高精度、高灵敏度测量的情况下，目前煤质分析仪器还应用了 PN 结测温原理，如美国力可 (LECO) 公司的 MC400 型量热仪、标准仪器公司的 CP500 干式量热仪和西德 IKA 公司的 C700 干式量热仪等。

第二节 煤质化验室常用的温度测量仪表

温度测量仪表由感温元件（或叫温度探头）和显示仪表两部分组成。煤质化验室最常用的感温元件为热电偶和热电阻两种，其中以热电偶应用最广；最常用的显示仪表有动圈式温度指示仪和自动平衡式电子电位差计，其中以动圈式温度指示仪应用最普遍。因此，本节着重讲述热电偶和动圈式温度指示仪。

一、热电偶

1. 热电偶回路

如前所述，热电偶是应用两种不同的导体或半导体材料的两端焊接在一起所产生的热电效应进行测温。在实际测温中，热电偶的回路如图 2-5 所示。两种不同的材料只有一端焊接在一起形成接点 1，称之为热电偶的工作端、测量端或热端；另一端各经一根导线与测量仪表连接在一起形成接点 2，称之为

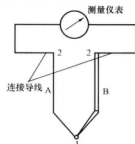


图 2-5 热电偶的回路示意图

自由端、参考端或冷端。测温时，热端放置在被测温场中（如各种炉腔），冷端则恒定在某一温度下（例如恒定的室温或 0°C 的冰水混合物中等）。由于热电偶两端的温度不同，热电偶的回路里就会有热电势产生，用测量仪表测得该电势的数值，即可直接或间接读取相应的温度值。图 2-5 表明，在实际测温中，热电偶的回路中不仅接入了连接导线，还接入了测量仪表，如此热电效应原理是否仍然成立？根据物理学家论证的一些结论是成立的。这些结论是：

(1) 如组成热电偶的两种导体材料相同，即 $N_A = N_B$ ，则无论热电偶两端温度如何，回路中的总热电势等于 0。

(2) 如热电偶两端温度相同，即 $T = T_0$ ，则尽管热电偶两热电极材料不同，总热电势仍等于 0。

(3) 热电偶的总热电势只与两接点 T 、 T_0 有关，而与中间温度无关。

(4) 在热电偶回路中接入第三种材料的导线，只要这个导线两端的温度相同，则第三种导线的接入不会影响热电偶的热电势。

2. 热电偶的构造和材料

(1) 热电偶的构造。热电偶由热电极、绝缘套管、保护套管和接线盒等组成。

1) 热电极：焊接在一起的两根不同导体或半导体材料。

2) 绝缘套管：套在热电极上的小瓷管，用来避免两根热电极接触到一起。

3) 保护套管：套在整个热电偶外部，以防止热电偶遭受机械损伤或不良气氛有污染、腐蚀等。

4) 接线盒：具有连接热电偶与补偿导线或热电偶连接导线的接线端子。

(2) 热电偶的材料。根据热电偶的测温原理可知，两种不同性质的导体或半导体材料可制成热电偶。但实际上不是任何材料都适宜制作热电偶，只有满足以下要求的材料才可作为热电偶的材料：

1) 在较宽的温度范围内物理、化学性质及热电性质稳定。

2) 有足够的灵敏度。

3) 热电势与温度之间宜呈线形关系或简单函数关系。

4) 复制性好，即同种材料制成的热电偶，其热电特性应基本相同。

5) 电阻温度系数和比热容小，电导率高。

6) 机械性能好。

7) 资源比较丰富，价格尽可能低廉。

3. 热电偶的种类

热电偶的种类很多，煤质分析中常用的有以下几种：

(1) 铂铑₁₀—铂热电偶：分度号为 LB-3，型号为 S 型。测温范围：长期使用为 1300°C ，短期使用为 1600°C 。该电偶常用于双管定硫仪、灰熔融性测定仪和活性测定仪等。

优点如下：

1) 热电特性稳定，复现性好，测温准确、可靠。

2) 物理、化学性能稳定, 可在氧化性、中性介质和真空中使用。

3) 熔点高, 测温上限高。

缺点如下:

1) 成本高。

2) 机械强度差。

3) 热电势小, 其平均热电势率为 $9\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 要求配用高灵敏度仪表。

4) 在还原性气氛 (如氢、一氧化碳), 二氧化碳以及硫、硅、碳和碳化物所产生的蒸汽中易变质、变脆。

5) 长期使用后, 铂铑₁₀电极中的铑元素将挥发沾污铂极, 使热电特性改变, 影响测温的准确性。

(2) 铂铑₃₀—铂铑₆热电偶: 分度号为 LL, 型号为 B 型。测温范围: 长期使用为 $600\sim 1600^\circ\text{C}$, 短期使用为 1800°C , 该电偶用于灰熔融性、灰黏度测定仪等。

优点 (与 LB-3 相比) 如下:

1) 测温上限高。

2) 机械强度较高。

3) 热电极抗污性能较好。

4) 热电特性更稳定。

5) 冷端温度波动对测量结果影响很小。 50°C 时热电势仅为 $0.003\mu\text{V}$, 而在 1000°C 以上热电势率达到 $0.01\mu\text{V}$ 以上, 因此冷端在 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 范围内可不用补偿导线。

缺点: 与 LB-3 基本相同。

(3) 镍铬—镍硅 (镍铝) 热电偶: 分度号为 EU-2, 型号为 K 型。测温范围: 随着热电偶的直径不同而异, 见表 2-1。

表 2-1 不同直径镍铬—镍硅 (镍铝) 热电偶的测温范围 ($^\circ\text{C}$)

直径 (mm)	长期使用最高温度	短期使用最高温度
0.3	700	800
0.5	800	900
0.8、1.0	900	1000
1.2、1.5	1000	1000
2.0、2.5	1100	1100
3.2	1200	1200

优点如下:

1) 复现性好。

2) 热电势和温度关系曲线近似直线。

3) 热电势大, 1300°C 时为 $52.398\mu\text{V}$; 热电势率高, 平均为 $41\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 。

4) 抗氧化性能好, 可在氧化性气氛及空气中长期使用。

缺点如下:

- 1) 稳定性差。
- 2) 500℃以上时,不宜在还原性气氛以及硫、硫化物(SO_2 、 H_2S)的气氛中使用;在真空及惰性气氛中仅能短期使用。该电偶广泛用于碳氢测定仪、胶质层测定仪等。

(4) 镍铬—康铜热电偶:型号为E型,测温范围为 $-200\sim+900^\circ\text{C}$ 。

优点如下:

- 1) 热电势及热电势率高(0°C 时为 $58.5\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, 600°C 时为 $81.0\mu\text{V}/^\circ\text{C}$),可配用低灵敏度的测量仪表。

2) 稳定性好。

3) 适用于氧化性气氛。

4) 价格便宜。

缺点:不宜在含卤族元素(氟、氯)、硫和碳的气氛中使用。

(5) 镍铬—铜热电偶:分度号为EA-2。测温范围:长期使用为 600°C ,短期使用为 800°C ,常用为 $-200\sim+600^\circ\text{C}$ 。实际测温中的特点与镍铬—康铜热电偶相似。该电偶用于测氮设备中。

(6) 钨铼合金热电偶:该热电偶用于灰黏度测定仪中。

特点如下:

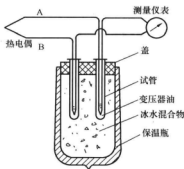
- 1) 可以在高温下使用。裸露钨铼热电偶可测到 $2600\sim3000^\circ\text{C}$;以氧化铍作绝缘材料可测到 2400°C 。

2) 不宜在高温氧化性气氛或其他含有少量杂质(氧、一氧化碳及碳)的惰性气体中使用。

4. 热电偶的冷端补偿

由关系式 $E_{AB}(T, T_0) = f(T) - f(T_0)$ 可知,热电偶回路中热电势的大小不仅与测量端温度有关,而且与参考端温度也有关。只有当参考端温度恒定时(T_0 是常数),热电偶的热电势才是被测温度(测量端温度)的简单函数。因此要消除参考端温度变化的误差,就必须采取一些参考温度补偿措施。以下介绍几种方法:

(1) 0°C 恒温法,见图2-6。在保温瓶里盛有清洁的冰和水的混合物,冰的颗粒应尽量小,盖上一插有两支试管的盖子,试管底部盛少量变压器油,热电偶的正、负极分别插入不同的试管中,并要插到试管底部,测量仪表的读数即为校准后热电偶的实际温度。本方法用于校准精密温度测量或校验热电偶。



(2) 热电偶冷端温度恒定且不等于 0°C 时的处理 图2-6 0°C 恒温法校验热电偶示意图方法。

1) 计算法(电势修正法)。根据式(2-11), $E_{AB}(T, T_0) = e_{AB}(T_0)$ 可写成

$$E_{AB}(T, T_0) = E_{AB}(T, 0) - E_{AB}(T_0, 0) \quad (2-13)$$

$$E_{AB}(T, 0) = E_{AB}(T, T_0) + E_{AB}(T_0, 0) \quad (2-14)$$

式中 $E_{AB}(T, 0)$ ——热电偶热端温度为 T 相对于冷端温度为 0°C 时的热电势值；

$E_{AB}(T, T_0)$ ——热电偶热端温度为 T 、冷端温度为 T_0 时回路的热电势值；

$E_{AB}(T_0, 0)$ ——热电偶冷端温度为 T_0 时的电势值。

【例 2-1】 用 K 型热电偶与动圈仪表配套测量炉温时，冷端温度 $T_0 = 30^\circ\text{C}$ ，仪表指示为 771°C ，求炉子的实际温度。

解 通过查 K 型热电偶分度表可知：

$$E_K(30, 0) = 1.203\text{mV}$$

$$E_K(771, 0) = 32.074\text{mV}$$

$$E_K(T, 0) = 32.074 + 1.203 = 33.277\text{mV}$$

再查 K 型热电偶分度表得： $T = 800^\circ\text{C}$ 。

2) 调整仪表机械零点法。这种方法是在测量回路开路（即未接入热电偶）时，将仪表机械零点调到冷端温度值，相当于预先给仪表输入一个电势值 $E(T_0, 0)$ ，当闭合测量回路（即接入热电偶）进行测温时，热电偶输入的电势值就与这个电势值迭加而得到被测温度的电势值。对于以温度刻度的测温仪表采用此法较为简便，但须注意当热电偶冷端温度变化时，应及时调整仪表的机械零点。

(3) 热电偶冷端温度波动且不等于 0°C 时的处理方法。在热电偶冷端温度波动较大的情况下，必须采用以下方法进行温度补偿：

1) 补偿导线法。补偿导线是在一定温度范围内和所连接的热电偶具有相同热电特性的金属导线。补偿导线和热电偶及测量仪表的连接有以下两种方式：①补偿导线直接与仪表连接，见图 2-7；②补偿导线经连接铜导线与仪表连接，见图 2-8。

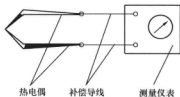


图 2-7 补偿导线直接与仪表连接示意图

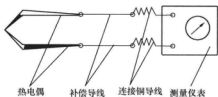


图 2-8 补偿导线经连接铜导线与仪表连接示意图

补偿导线的作用如下：

a. 由于补偿导线与热电偶具有相同的热电特性，因此它相当于把热电偶延长，使其冷端移到温度恒定的地方。

b. 节省大量贵金属材料。

使用补偿导线应注意以下几点：

a. 各种补偿导线应配用相应型号的热电偶。

b. 补偿导线的正、负极必须与热电偶的正、负极正确连接，否则测量误差将成倍加大。

c. 热电偶和补偿导线连接点的温度不得超过规定的使用温度。

d. 热电偶和补偿导线的两个连接点温度要相同。

煤质分析仪器常用补偿导线种类与配用热电偶见表 2-2。

表 2-2 煤质分析仪器常用补偿导线种类与配用热电偶

补偿导线种类		K	E _A	S	W _{re3} —W _{re26} (C 型)
配用热电偶		镍铬—镍铝	镍铬—考铜	铂铑 ₁₀ —铂	铈铈 ₃ —铈铈 ₂₆
		镍铬—镍硅			
导线线芯 用材料	正极	铜	镍铬	铜	铜
	负极	康铜	考铜	铜镍	铜镍 1.7%~1.8%
导线线芯 绝缘着色规定	正极	红	红	红	红
	负极	蓝	黄	绿	蓝
测量端为 100℃, 参考端为 0℃ 时的热电势 (mV)		4.05±0.15	6.9±0.30	0.64±0.023	1.451±0.040
测量端为 150℃, 参考端为 0℃ 时的热电势 (mV)		6.13±0.20	10.5±0.38	1.029 ^{+0.024} _{-0.025}	2.251±0.040

2) 参考端温度补偿器。国产参考端温度补偿器有 WBC、WRPN 型等。这两种补偿器都是采用不平衡电桥原理, 以电阻温度系数小的锰铜丝作为其中 3 个桥臂, 以感温元件作为桥路的第 4 个桥臂组成直流不平衡电桥的。WBC 型以铜电阻作为感温元件, WRPN 型以二极管作为感温元件。

使用参考端温度补偿器应注意以下几点:

- 参考端温度补偿器只能在规定的温度范围内, 与相应型号的热电偶配套使用。
- 参考端温度补偿器与热电偶连接时, 极性必须正确, 否则将加大测量误差。
- 测量仪表的起始点应根据参考端温度补偿器的平衡温度 (基准温度) 进行调整。
- 应定期校验。
- 热电偶的维修

热电偶是通过与测量仪表相配套进行测温的, 其故障会通过测量仪表显示出来。因此当测量仪表显示不正常时, 首先应判断故障发生在热电偶一方或是仪表一方。具体方法是拆开热电偶与仪表的连线, 用万用表检查热电偶的电阻值是否正确, 再用便携式直流电位差计测量输出的毫伏值是否正确, 如果都正确, 则故障发生在仪表方; 否则可按表 2-3 查找原因, 并予修复。

6. 热电偶的检定

热电偶在高温下长期使用, 由于工作环境、介质气氛等的影响, 往往发生氧化、挥发、沾污、腐蚀以及晶体结构变化等作用, 使热电偶热电性能改变, 影响测量的准确性, 因此必须对热电偶进行定期检定。检定周期根据使用情况决定, 一般为 1 年。使用中的热电偶, 尤其是镍铬—镍硅热电偶, 如果使用频繁, 介质气氛较差、直径较小时, 应缩短检定周期。

表 2-3

热电偶常见故障

故障现象	可能原因	处理方法
无热电势输出	(1) 测量线路短路(热电偶或补偿导线); (2) 热电偶回路断线; (3) 接线柱松动; (4) 补偿导线短路; (5) 补偿导线与热电极连接的两接点处温度不同; (6) 热电偶参考端温度过高; (7) 热电偶安装位置不当或插入深度不够; (8) 热电偶回路电阻过大	(1) 将短路处重新绝缘或更换; (2) 找到断线,重新连接; (3) 拧紧; (4) 修复或更换补偿导线; (5) 设法使两接点温度相同; (6) 调整参考端温度或进行修正; (7) 重新安装; (8) 调整电阻使之符合规定
热电势输出偏高	(1) 热电偶变质; (2) 补偿导线与热电偶型号不符; (3) 热电偶安装方法、位置或插入深度不当; (4) 绝缘破坏造成外电源进入热电偶回路; (5) 补偿导线与热电极连接处两接点温度不同	(1) 更换热电偶; (2) 更换补偿导线; (3) 按规定要求重新安装; (4) 修复或更换绝缘材料; (5) 设法使两接点温度相同
热电势输出不稳定	(1) 有干扰信号进入; (2) 连接部件接触不良; (3) 测量线路绝缘破坏,引起时断时续短路或接地; (4) 热电偶要断未断; (5) 外界干扰; (6) 热电偶安装不牢或外部振动	(1) 检查干扰源并进行排除; (2) 擦净外连接件,重新拧紧; (3) 找出故障点,修复绝缘; (4) 修复或更换热电偶; (5) 查找干扰源,进行屏蔽或接地; (6) 紧固热电偶,采取减振措施

标准热电偶须定期送交计量检定部门进行检定;工作热电偶也应按国家计量检定规程(JJG)进行检定。鉴于国家计量检定规程对各种热电偶的检定都有详细的规定,所以本章简单介绍检定热电偶的一般要求。

(1) 检定炉。

- 1) 检定炉的加热温度应能达到被检电偶的测量上限温度。
- 2) 升温速度要快,保温性能要好。
- 3) 检定炉温场沿轴向分布应中间高、两端低,温场最高处应位于炉子轴向中心处,且偏离中心不得超过 20~30mm。

(4) 炉内气氛应能满足热电偶及检定炉各部件要求。

(2) 测量仪器。

- 1) 直流电位差计,检定Ⅱ级铂铑₁₀—铂热电偶,工作铂铑₁₀—铂热电偶及贱金属热电

偶应选用精度不低于 0.05 级, 最小分度值不大于 $1\mu\text{V}$ 的低电势直流电位差计。

2) 标准电池与检流计: 必须与选用的直流电位差计相匹配。

3) 数字电压表: 要代替直流电位差计, 应选用最大量程不小于 75mV 四位半以上的数字电压表。

4) 多点转换开关: 为避免产生大的寄生电势, 一般使用测湿开关。

5) 控温设备: 可用高压变压器或温度自动控制器。控温设备的输出功率应能使检定炉升到最高温度, 控温精度与对检定炉的恒温要求一致, 一般应在 $5\sim 10\text{min}$ 内, 每分钟炉温变化不超过 0.2°C 。

6) 必须有 0°C 恒温器。

(3) 热电偶装炉。

1) 装入炉内的热电偶视电炉的恒温区而定, 但不宜多。

2) 装炉前, 热电偶必须套以绝缘套管。

3) 被检热电偶必须均匀分布于标准热电偶四周, 并用适当的细金属丝捆扎成束, 工作端应落在同一平面内, 并露出绝缘套管约 10mm 。

4) 热电偶束工作端位于检定炉轴线方向最高温处。

5) 贵金属标准热电偶须套以保护套管, 以免被沾污。

6) 炉口须用绝缘材料封好。

二、动圈式温度指示仪

煤质化验室广泛采用的温度指示仪表为动圈式仪表。动圈式仪表有 XCZ 与 XCT 两大系列, XCZ 只显示温度, XCT 除显示温度外, 还可调节温度。这两系列仪表的测温原理相同, 现以 XCT 系列为例, 来说明动圈式温度指示仪的测温 and 控温原理。

1. 仪表构造

XCT 系列动圈式温度指示仪主要由以下部分组成:

(1) 电源变压器。

(2) 测量机构: 包括铁芯、永久磁铁 (极靴)、动圈、上/下张丝、指针等。动圈用张丝支承在永久磁铁的磁场中, 指针固定在动圈上。

(3) 测量线路板。

(4) 控制机构: 包括铝旗、振荡线圈、控制继电器等。

(5) 控制线路板。

(6) 仪表面板: 包括温度刻度板、零位调节、给定针调节、指示灯等。

(7) 接线柱板。

2. 测量原理

(1) 测温原理: 动圈仪表与感温元件 (热电偶、热电阻等) 配套测定温度, 然后经感温元件将温度转换成电压或电流信号, 再经测量电路转换成微安级电流信号, 由上张丝引入动圈, 由下张丝引出。根据左手定则, 当电流通过动圈时, 由于流经动圈两侧的电流方向相反, 因此产生一个大小相等、方向相反的力 F (见图 2-9), 形成旋转力矩, 使动圈在磁场中旋转, 这时张丝发生扭曲, 产生一个反作用力矩。当旋转力矩与反作用力矩平衡

时, 动圈就会停止在一定位置上, 这样指针就能指示出相应的温度 (见图 2-10)。

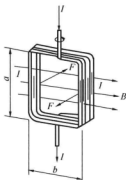


图 2-9 动圈示意图

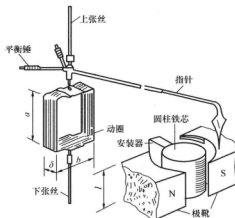


图 2-10 动圈仪表工作原理图

当动圈上流过电流时, 动圈两有效边 (图 2-10 中 $a=l$) 上产生的力可由下式计算, 即

$$F = \frac{nB_0 l I}{9810} \quad (2-15)$$

式中 B_0 ——永久磁铁感应强度, Gs;

l ——动圈的有效边长 (图 2-10 中 $a>l$, 使动圈能套在圆柱铁芯上自由转动);

n ——动圈线圈匝数;

I ——流过动圈的电流, A。

动圈产生的力矩应为

$$M = Fb = \frac{nB_0 l I}{9810} b = \frac{nB_0 l b}{9810} I \quad (2-16)$$

式中 b ——动圈线框宽度。

当永久磁铁的磁感强度 B_0 和动圈结构参数 b 、 l 、 n 确定之后, 有

$$\frac{nB_0 l b}{9810} = \text{常数} = C_1 \quad (2-17)$$

$$M = C_1 I \quad (2-18)$$

这说明动圈仪表测量机构参数确定之后, 动圈产生的力矩大小与流过动圈的电流成正比, 流过的电流越大, 产生的力矩越大, 动圈带动指针偏转的角度也越大, 由于支承动圈的张丝另一端是固定的, 这时产生的反作用力矩也越大。根据虎克定律, 反作用力矩可按下列式计算, 即

$$M_F = C_2 \alpha \quad (2-19)$$

式中 M_F ——张丝的反作用力矩;

α ——张丝的扭转角, 即动圈的偏转角;

C_2 ——张丝的弹性刚度模数。

式 (2-19) 说明, 反作用力矩的大小不仅取决于动圈的偏转角, 而且还与张丝的材料、几何尺寸及张力有关。当测量机构所受力矩达到平衡时, 仪表指针就停留在一定的位置上, 这时动圈的旋转力矩与张丝反作用力矩相等。

由 $M = M_r$, 故 $C_1 I = C_2 \alpha$, 于是可推导出

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2} I = CI \quad (2-20)$$

式中 C ——表示仪表灵敏度的常数。

式 (2-20) 表明, 当磁感应强度、动圈结构, 以及张丝材料、几何尺寸和工作张力一定时, 动圈 (指针) 偏转的角度 α 与流过动圈的电流 I 成正比。

(2) 测量电路。动圈仪表的测量电路如图 2-11 所示, 虚线框内为仪表壳内部的动圈、张丝、温度补偿用的热敏电阻及其并联电阻、量程电阻等, 这些元件的电阻总和称为仪表的内阻, 其关系式为

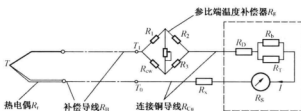


图 2-11 动圈仪表的测量电路示意图

$$R_m = R_D + R_S + \frac{R_T R_b}{R_T + R_b} \quad (2-21)$$

式中 R_m ——仪表内阻, Ω ;

R_D ——动圈电阻, 约为 80Ω ;

R_S ——量程电阻, 决定仪表量程的大小, Ω ;

R_T ——热敏电阻, 与 R_b 并联后, 可补偿动圈因温度变化引起的阻值变化, Ω ;

R_b ——并联电阻, 与 R_T 关联后, 其等效电阻随温度变化的规律近似线性, Ω 。

虚线框外有热电偶、补偿导线、参考端补偿器、铜导线、调整外阻等, 这些元件的电阻总和称为外阻。其关系式为

$$R_o = R_T + R_b + R_g + R_{cu} + R_x \quad (2-22)$$

式中 R_o ——外阻, Ω ;

R_T ——热电偶电阻值, Ω ;

R_b ——补偿导线电阻值, Ω ;

R_g ——参比端温度补偿器电阻值, Ω ;

R_{cu} ——连接铜导线电阻值, Ω ;

R_x ——调整外阻, 为仪表所带外接电阻, 未调前其值为 15Ω 。

根据欧姆定律, 流过动圈的电流应为

$$I = CI = C \frac{E_{AB}(T, T_0)}{R_m + R_o} \quad (2-23)$$

这说明只有当测量回路总电阻 ($R_m + R_o$) 一定时, 仪表指针的偏转角才与热电偶的总热电势成正比。 R_m 在仪表出厂时已经确定, R_o 规定为 15Ω , 用调整外阻进行补正, 即

$$R_o = R_r + R_B + R_g + R_{Cu} + R_s = 15\Omega$$

3. 控制原理

煤质分析所用动圈式测温仪主要有 XCT-101 和 XCT-161 两种, 这里介绍 XCT-101 的控制原理。

XCT-10K 的控制电路见图 2-12, 该电路由电感三点式振荡器、功率放大器、继电器和电源组成。

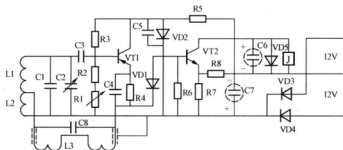


图 2-12 XCT-10K 控制电路示意图

(1) 电感三点式振荡器: 由三极管 BG1, 线圈 L1、L2、L3, 电容 C1、C2、C3、C4、C8 以及电阻 R1、R2、R3、R4 组成。R1、R2、R3、R4 组成 BG1 的偏置电路; C4 是 R4 的交流旁路电容; 线圈 L1、L2 及电容 C1、C2 为振荡器的选频电路; L3 将温度信号转为电信号。

(2) 功率放大器: 由晶体管 BG2, 电阻 R5、R7、R8 以及二极管 VD1 组成。将振荡器输出的高频交流信号加以放大, 推动继电器动作。二极管 VD1 起检波作用, 可把晶体管振荡器输出的交流信号整流为单向脉动信号。

(3) 继电器: 是功率放大器的执行元件, 控制外接的中间继电器或接触器。C6 将交流成分滤去。

(4) 电源: 由电源变压器、整流电路、滤波电路及稳压电路组成。VD3、VD4 组成全波整流电路; C7 为滤波电路; R3、VD2 组成稳压电路; C5 既起滤波作用, 又起耦合作用。

4. 动作原理

如图 2-13 所示, 指示指针上带有一铝制屏蔽小旗, 同时在给定指针上装有两印刷检测线圈。铝旗与检测线圈将指示指针与给定指针的位移偏差 (温度偏差) 信号通过振荡放大电路来控制继电器 K1 动作, 再由接触器 KM2 控制加热炉的电流, 从而实现温度的自动调节。

当炉温较低时, 指示指针在给定指针的左方, 铝旗在检测线圈之外, 高频振荡器处于振荡状态, 继电器 K1 线圈通过很大的电流, 使 K1 吸合, 动断触点打开, 动合触点接通, 绿灯亮, 中、低频回路接通 (S1 与 S2 处于向左位置)。接触器线圈流过电流而吸合, KM1 与 KM2 闭合使电炉丝接通电源, 炉温上升。

当炉温升高到给定值时, 指示指针与给定指针重合, 铝旗进入两检测线圈之间, 使

L3 电感量减少 (见图 2-12 和图 2-13) 而停振, 流过继电器 K1 线圈的电流减小而释放, S1 和 S2 处于向右位置, 红灯亮, 高、中频回路接通, 接触器 KM2 释放, 电炉丝停止加热, 炉温下降, 铝旗逐渐退出检测线圈, 振荡器重新起振, 继电器重新吸合, 炉子加热。如此反复动作, 炉温就自动控制在给定值上了。

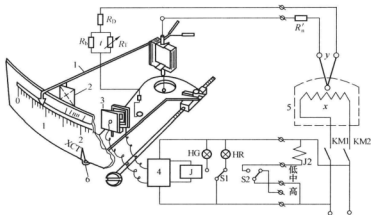


图 2-13 动圈仪表表头原理图

1—指示指针; 2—铝旗; 3—检测线圈; 4—振荡放大电路; 5—加热炉; 6—给定指针

5. 断偶保护

XCT 系列仪表中附有断偶保护电路, 其作用是在热电偶烧断时切断电源, 避免因炉温过高而造成事故。

断偶时的现象为指示指针超越给定指针并轻微抖动, 实际炉温下降。

6. 仪表的校验

动圈仪表长期使用后, 会存在以下问题: 永久磁铁磁性变化或磁分路片移动; 张丝有伤痕或受酸、碱腐蚀作用以及存在弹性疲劳而引起弹性下降; 可动线圈刚度不够而引起变形以及由于震动等原因而引起零部件松动。这些都可能引起仪表值发生变化, 而造成测量误差, 因此仪表必须定期检定, 以确定仪表是否符合要求。仪表的检定应按国家计量检定规程 (JJG) 的规定进行。这里仅介绍 XCT-101 (或 XCT-102) 动圈仪表检定的一般要求。

(1) 检定项目与技术要求。

1) 外观要求。检查仪表外观主要是保证仪表内部不受损伤或产生测量误差, 例如仪表外壳要密封良好; 仪表面板的刻度线要光滑、垂直, 镜面要清洁、光亮; 指示指针与给定指针要保证整个测量范围内正常运行; 零位调节器不得太松、太紧或有停滞现象, 能在规定范围内进行零位调整等。

2) 允许基本误差。仪表的允许基本误差是衡量仪表性能的主要指标, 其大小按电量程百分数计, 计算公式为

$$\delta U_s = K(U_i - U_0) \quad (2-24)$$

式中 δU_s ——仪表的允许误差, mV;

U_i ——标尺终点分度线上示值相应的电压值, mV;

U_0 ——标尺始点分度线上示值相应的电压值, mV;

K ——仪表精度等级, 对动圈式仪表取为 1.0。

动圈仪表精度等级均为 1.0, 允许基本误差规定为, 在标尺的所有分度线上, 不应超过电量程的 1%。

仪表的实际基本误差计算公式为

$$\delta U_1 = U - U_1 \quad (2-25)$$

$$\delta U_2 = U - U_2 \quad (2-26)$$

式中 δU_1 、 δU_2 ——被检分度线的正、反向误差, mV;

U ——被检分度线的名义电压值, mV;

U_1 、 U_2 ——被检分度线的正、反向电压读数, mV。

3) 来回变差。当仪表各分度线上输入信号逐渐增加 (正向), 以及同一分度线上输入信号逐渐减小 (反向) 时, 两次读数之差的绝对值中最大值称为仪表的来回变差。其计算公式为

$$\Delta U = |U_1 - U_2| \quad (2-27)$$

式中 ΔU ——仪表来回变差, mV;

U_1 、 U_2 ——被检分度线的正、反向电压读数, mV。

规定张丝支承的动圈仪表其来回变差不应超过允许基本误差绝对值的 1/2。

4) 指针不回机械零位。规定张丝支承的动圈仪表, 其指针不回机械零位的误差不超过标尺弧长的 0.3% (相当于 0.33mm)。

5) 倾斜影响。倾斜影响是衡量仪表质量的重要指标之一。要求仪表 (对张丝支承的仪表) 自正常工作位置向任何方向倾斜 5° 时, 其示值变化不应超过仪表允许基本误差的绝对值。其计算公式为

$$\delta U'_1 = |U_1 - U'_1| \quad (2-28)$$

$$\delta U'_2 = |U_2 - U'_2| \quad (2-29)$$

式中 $\delta U'_1$ 、 $\delta U'_2$ ——倾斜影响的正、反向示值变化值, mV;

U'_1 、 U'_2 ——仪表倾斜 5° 时的正、反向电压读数, mV。

其他符号同前。

6) 触点动作误差。仪表的触点动作误差是指给定指针位置上测得的实际电量值与继电器动作时指示指针位置上测得的实际电量值之差, 其结果取最大值, 计算公式为

$$\delta U''_1 = |U_1 - U''_1| \quad (2-30)$$

$$\delta U''_2 = |U_2 - U''_2| \quad (2-31)$$

式中 $\delta U''_1$ 、 $\delta U''_2$ ——正、反向触点动作误差, mV;

U''_1 、 U''_2 ——触点动作时正、反向电压读数, mV。

7) 触点动作不灵敏区。触点动作不灵敏区由仪表水平位置指针上升继电器吸合和指针下降继电器释放时, 指针在这两个位置上测得的实际电量值之差与给定指针分度线上测

定的指示来回变差之间的差值决定,即

$$\Delta U'' = U |U_1'' - U_2''| - \Delta U \quad (2-32)$$

式中 $\Delta U''$ ——触点动作不灵敏区。

其他符号同前。

8) 越限。对动圈温度指示位式调节仪表,在不产生二次振荡的条件下,指针超越给定指针的距离称为越限,规定该值不小于 5.5mm。

9) 越限。当热电偶断路时,指针应超越标尺终点分度线,并有轻微抖动。

(2) 检定时的注意事项:

1) 仪表应水平放置。

2) 标准仪器、设备与被检仪表的连接电路应正确。

3) 被检仪表应具有外接调整电阻,除仪表以外的整个外线路电阻值应调整到 15 Ω ,偏差不应超过 $\pm 0.1\Omega$ 。

4) 带断偶保护电路的仪表应通电检定。

5) 给仪表输入信号应缓慢,不允许冲击被检分度线后不返回分度线进行读数。读数时指针刀口、刻度、镜面中的投影重合。

7. 仪表的故障现象及原因分析

动圈仪表发生故障时,首先检查与感温元件连接的测量回路是否有故障,如肯定是仪表本身的故障,则可按表 2-4 分析的原因进行排除。

表 2-4 动圈仪表常见故障原因

故障所属部位	故障现象	原因分析
指示部分	仪表在输入信号时指针不动或不稳定	(1) 量程调节电阻、张丝或动圈的引线有脱落或虚焊现象。 (2) 量程调节电阻和动圈有断线现象。 (3) 动圈短路或张丝与内部结构短路,使信号达不到动圈
	指针呆滞或有卡针现象	(1) 张丝震断或脱落。 (2) 指针位置不当而引起的与仪表内部件或面板相摩擦。 (3) 铝旗与振荡线圈摩擦。 (4) 仪表面板、可动部分,铁芯和极靴之间有毛刺或杂物
	指针不回零位	(1) 调零机构有故障。 (2) 表头下弹片座位置不合适。 (3) 表头内张丝轴承座与轴套有毛刺或杂物
	指针读数偏高或偏低	(1) 量程调节电阻或动圈短路。 (2) 磁分路片位移或磁钢磁性减弱。 (3) 张丝弹性疲劳或变腐蚀弹性下降。 (4) 仪表周围有较强磁场
	变差大	(1) 仪表面板、动圈、铁芯或极靴间有毛刺或杂物。 (2) 线丝过松或有伤痕。 (3) 仪表内部件装配不当或有松动
	指针移动缓慢	(1) 动圈部分短路。 (2) 张丝过松。 (3) 动圈和铁芯或极靴间有毛刺或杂物

续表

故障所属部位	故障现象	原因分析
控制部分	铝旗在检测线圈之外, 继电器回路电流为 0, 继电器不吸合	(1) 微调电容 C2 位置调节不当, 可能处于最大位置。 (2) 晶体管 BG1、BG2 或检波管 D1 虚焊、损坏或接错。 (3) 振荡线圈或电容 C1、C2、C8 焊接不良, 或线圈抽头处短接、折断或焊错。 (4) 振荡电源电压几乎为零, 可能稳压管 D2 或电阻 R5 损坏。 (5) 其他元件虚焊或损坏
	铝旗全部进入时, 继电器回路电流仍指示 20mA 以上, 继电器始终吸合	(1) 微调电容 C2 位置调节不当, 可能处于最小位置。 (2) BG2 的集电极电压不随铝旗进出而变化, 则说明被击穿。 (3) R8 开路或 D1 击穿, 使 BG2 始终处于正向偏置, 继电器总是吸合。 (4) 电容 C8 虚焊或损坏
	铝旗在线圈外时, 继电器回路电流小于 18mA, 继电器吸不上, 但铝旗进入时, 电流变化到 0	(1) BG2 性能差。 (2) 继电器、变压器内阻大。 (3) 功率放大级偏置是因 R7、R8 数置不对。 (4) 电容 C1、C2、C8 数置不对

第三章 天平及其使用

第一节 分析天平

在煤质分析工作中,称量的要求是比较严格的。天平是煤质化验室不可缺少的计量仪器,是常用的称量工具。质量计量准确与否,直接关系到煤质分析结果的准确性和可靠性。

一、天平的原理、结构及级别与分类

1. 天平的原理

虽然天平的种类很多,但它们依据的都是杠杆原理,见图 3-1。

在杠杆 ABC 中, B 在中间为支点,受一向上支承的力,两边的 A 与 C 受称重物体和砝码向下作用的力 P 及 Q 。当框杆处于平衡状态时,根据杠杆原理,支点两边的力矩相等,即

$$P \times AB = Q \times BC \quad (3-1)$$

当天平两臂相当,即 $AB=BC$ 时, $P=Q$,即砝码的质量与被称质量相等,此时被称重物的质量可用砝码的质量表示。

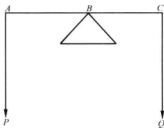


图 3-1 天平的杠杆原理

2. 天平的结构

天平的基本结构都是根据简单的杠杆原理制作的,但由于型号、规格不同而有一定的差异。目前我国多数天平厂都生产等臂双盘天平,这里以此种天平为例,介绍其基本结构。

(1) 横梁。横梁是天平的核心部件,其结构、材料、制造工艺等对天平的计量性能起决定作用。从天平的原理可知,天平的横梁质量越大,天平就越不灵敏;横梁的臂越长,质量就越小,天平的灵敏度就越高。因此,天平横梁要求密度小、质量轻、刚性好、强度大、导热性好、热膨胀系数小。目前国内外采用的横梁制作材料为不锈钢、Ti 合金、NiAl 合金、优质碳素钢等。

横梁的形式有多种,如矩形、菱形、三角形等,见图 3-2。

(2) 平衡砣与重心砣。天平的横梁有调节重心和水平的重心砣和平衡砣,见图 3-2。通常通过螺帽沿螺杆移动来调节横梁的重心与水平。重心砣设置在横梁的中部、顶部和中刀盒上面;平衡砣安装在横梁的两边或横梁的对称孔内及横梁的一侧。调节平衡砣的位置,即可调节横梁水平。

(3) 空气阻尼器。目前精密天平使用最广的是空气阻尼器。它由挂在吊耳钩上和固定在阻尼器架上的内阻尼筒和外阻尼筒组成,结构简单、成本低、阻尼效果好。当两个阻尼

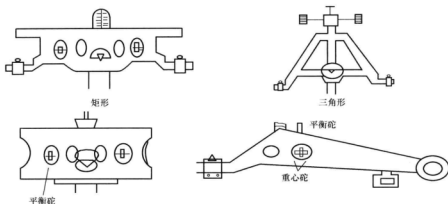


图 3-2 天平横梁类型及重心砣和平衡砣

器相对运动时，筒内空气产生压力，使摆动横梁受到一个与运动方向相反的力，经过 2~3 个周期即可停止摆动。除了空气阻尼器外，其他类型的阻尼器还有圆筒形阻尼器和居里阻尼器，见图 3-3。



图 3-3 阻尼器

使用有阻尼器的天平时，必须把物体或砝码放在称盘的中心位置，否则称盘会偏向一侧，从而带动内、外阻尼筒相接触，使天平马上停止下来，或出现标牌刻度拉扯的现象。这时的平衡位置是错误的，称量结果误差很大。

(4) 光学读数系统。光学读数装置有光电放大投影式、近距离显微读数式、远距离显微读数式等类型。图 3-4 为光学读数装置原理图。

精密和微量天平都采用光学投影读数装置，这种装置把微分标牌放大，清晰地反射到

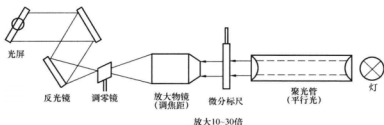


图 3-4 光学读数装置原理图

投影屏上,使天平读数简单、调整容易。

光学系统由光源、聚光镜、微分标牌、放大物镜(调焦距)、调零镜、一次反射镜、二次反射镜、投影屏等组成。

当天平的亮度不够时,可调节聚光管和灯。

当光屏上的刻度不清晰时,调节放大物镜,改变物镜与微分标牌之间的距离,即调焦距。

若空秤时天平指针指在非零点处,则可调节调零镜的角度,即改变调零镜的入射角,就能改变光屏上的零点刻度。

当标尺的位置在光屏上偏上或偏下时,可调节第二反射镜的倾角(调节螺丝在光屏右下方)。

3. 天平的级别与分类

(1) 天平的级别。根据《机械天平检定规程》(JJG 98—2006)的规定,按天平名义分度值与最大载荷之比来确定天平的精度。天平精度级别共分为10级(见表3-1),其中1~6级天平称为精密天平,7~10级称为普通天平。

表 3-1 天平精度级别划分

精度级别	1	2	3	4	5
名义分度值/最大载荷	1×10^{-7}	2×10^{-7}	5×10^{-7}	1×10^{-3}	2×10^{-6}
精度级别	6	7	8	9	10
名义分度值/最大载荷	5×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}

这种评定精度级别的方法是按相对精度来分级的,不能完全反映天平的称量精度。

另外,还有一种常用的评定精度级别的方法,即根据天平分度值与1g的比值来划分的绝对精度。如 $0.1\text{mg}/1000\text{mg}=1/10\,000=0.000\,1$ 为“万分之一天平”,表示分度值为“ $1/10\,000\text{g}$ ”。

(2) 天平的分类。根据天平的结构特点,可分为等臂天平、不等臂天平、单盘或双盘天平。

另外,也有按称量和用途命名的天平,如大称量天平、微量天平和超微量天平等。

二、天平的性能

天平的性能一般包括天平的稳定性、正确性(即不等臂性)、灵敏性和示值不变性。

1. 天平的稳定性

天平的稳定性是指平衡中的横梁受到外力扰动而失去平衡后,能够自动回到其初始平衡位置的能力,恢复得快,其稳定性就好。天平的稳定性主要取决于重心的位置,重心越低,天平就越稳定。

2. 天平的正确性(不等臂性)

天平的正确性是指横梁的左右两臂具有正确固定的比值。等臂天平的正确性是指天平两臂的相等状况,两臂应严格相等,如不相等,就认为天平不正确;不等臂天平的正确性是指天平两臂的不相等状况,两臂应有正确的固定倍数或两臂长度之差应符合一定的要

求, 否则天平就不正确。

当使用臂比不正确的天平时, 在称量过程中就要引入误差, 这个误差对等臂天平来说, 就叫做不等臂误差。不等臂误差可用长度表示, 也可用质量表示, 通常用质量表示。

天平正确性的特征是, 空秤时和秤盘上有相等载荷时的平衡位置相同。如果平衡位置不同了, 也就是臂比不正确。

3. 天平的灵敏性

天平的灵敏性就是天平能觉察出放在秤盘上的物体质量改变的能力。天平所能觉察出来的质量改变量越小, 天平就越灵敏, 或者说灵敏度越高。对机械天平而言, 觉察质量的改变量就是靠指针的位移表现出来的。

总的来说, 天平的灵敏度就是秤盘上加上单位质量的砝码时天平所产生的偏转度。其表示方法有以下四种:

(1) 天平的角灵敏度。

$$E_a = \frac{a}{P} \quad (3-2)$$

式中 a ——加上砝码时所产生的偏转角度;

P ——砝码的质量。

(2) 天平的线灵敏度, 即偏转长度与负荷之比。

$$E_l = \frac{nl}{P} \quad (3-3)$$

式中 nl ——天平指针的线位移长度;

l ——天平标牌分度的宽;

n ——分度数。

(3) 天平的分度灵敏度, 即分度数与负荷之比。

$$E_n = \frac{n}{P} \quad (3-4)$$

(4) 天平的感量 (即分度值), 即负荷与分度数之比。

$$S = \frac{P}{n} \quad (3-5)$$

由此可知, 天平的感量就是天平灵敏度的倒数, 即

$$S = \frac{1}{E_n} \quad (3-6)$$

感量是常用的天平灵敏度表示方法。

4. 天平的示值不变性

天平的示值不变性是指天平在相同条件下, 多次测定同一物体所得测定结果的一致性。

实际上, 使用天平对同一物体进行多次测定时, 所得结果往往彼此不相同。一般来说, 在测定结果中有微小的差异是允许的, 说明天平有足够的灵敏度, 如果读数一点不差, 则说明天平灵敏度不够, 还可以提高些, 从而可以通过天平示值变动性来观察天平示

值不变性的好坏。

天平示值变动性实际上反映了衡量结果的可靠程度。影响天平示值变动性的原因如下：

- (1) 温度的影响。
- (2) 天平的刀口和刀承配置状态的影响。
- (3) 使用游码时，每次取游码，落位不一致，甚至有不落槽现象，从而引起示值变动。
- (4) 读数定位不稳定，有滑动现象。
- (5) 存在外界振动、气流及水平变化等。

三、天平的使用与维护

使用天平前，应检查天平的水准器，看天平是否处于水平状态（天平不水平将直接影响称量结果），如果水准器中液滴没有在圆圈中央，则表明天平不水平，应调节水平旋钮至天平水平为止。然后检查天平各零件是否处于正确位置，机械加码装置の数盘应旋在零位。

开启、关闭天平时，须缓慢、均匀地转动手柄，若转动速度快，会损坏刀刃，并使秤盘晃动而造成变动性。制动器的关闭应在天平指针经过标牌中间时进行。在称量时，应适当地添加砝码，然后开动天平，按指针偏移方向，增减砝码，直到投影屏上出现静止到10mg以内的读数为止。在每次称量时，都应将天平关闭，绝对不能在天平摆动时增加砝码或在秤盘上放置被称物；被称物和砝码都应放在秤盘的中央，以免开启天平后秤盘产生剧烈的摆动；被称物体须与天平周围的环境温度一致后，才能进行称量，称量完毕后关闭天平，并将全部砝码及被称物取下，不可留在盘中；如果被称物为粉状物，则样品应放在器皿、坩埚内称量。

除平衡砣调节螺母外，天平横梁上的各种零部件，均不可任意移动，以免改变天平的计量性能。天平长期不用或搬动时，必须将秤盘、吊耳、横梁、内阻尼筒、盘托、灯罩、变压器和开关旋钮等零件取下，放入专用的包装盒内，以免损坏刀口，其他零件不能随意拆卸。此外，要定期检查天平的计量性能，并按检定周期送检。

四、天平的调整与常见故障

天平的调整包括以下几个方面：

(1) 零点的调整：对于较大的零点调整，可由横梁上端左右两个平衡砣旋动调节；如遇有较小的零点调整，可以用底板下部的微动调节杆调整，移动到投影窗“0”位置与直线重合。

(2) 感量调整：将10mg砝码加在承受架上，开启天平后，光学读数指针移动100个分度，不超过计量允差 ± 1 分度。如果感量不足了，可将重心砣螺母向上移动；过多则向下移动。重心砣螺母移动后，要调整零点，然后再看感量，反复调节至符合允差范围。

(3) 托盘的调整：正常的天平在关闭后，秤盘空载时应由托盘板轻轻地托住，这样可以保证秤盘在加上负载时，托盘将秤盘托牢，以免秤盘晃动。但又不能使托盘将秤盘托得过

高,这样会引起计量误差。

如托盘与秤盘接触不良,或秤盘被托得过高或过低,则可将托盘取出,调节高低螺丝,调整到天平关闭时托盘与秤盘在微托状态为止。

(4) 光学调整:

1) 投影屏亮度不够:调节灯头座或照明筒与聚光管,使投影屏上充满光为止,最后将定位螺丝紧固。

2) 刻度不清:将物镜筒前后移动,使刻度清晰为止,最后紧固定位螺丝。

3) 投影屏有黑影:调节两个反射镜的角度。

天平常见的几种障碍:

(1) 由于零件安装位置不对,产生摩擦,使天平无法使用。国内各厂生产的机械天平(双盘),其左右两边的托盘、秤盘、阻尼筒、吊耳等都有标记,在金属上印有“1”或是用油漆写“。”的为左边的零件,写有“2”或是“。”的为右边的零件,左右两边的零件不能互换。

(2) 天平指针不能正常指针,指针到某一位置就卡位,出现这种现象多数是由于阻尼器内、外筒相碰,有轻微的摩擦造成的。这时可松开外筒固定螺丝调整外筒,使内、外筒之间的间隙均匀,最后固定外筒。

(3) 开启天平平时,天平指针向前或向后跳动,这种现象称为跳针。产生跳针的原因及排除方法如下:

1) 中刀缝前后大小不等,调节中档柱子座上的高低螺钉,使中刀缝前后一致。

2) 边刀缝前后大小不等,调节吊耳支力销的高低,使边刀缝均匀、大小适中。

(4) 天平空载、全载分度值相差大,其原因分析如下:

1) 空载分度值小于全载分度值,说明天平处于离线状态,一般用升高一个边刀的方法使三刀处于平线状态,然后适当升高或降低重心砣,使分度值符合要求;在调升边刀时,应注意横梁的水平状态不要改变过大。

2) 空载分度值大于全载分度值,说明天平处于吃线状态,与1)的调法相反,可降低一个边刀或升中刀,三刀处于平线后,再调重心砣到合格为止。

3) 刀口不锋利或有缺口,可修复或更换新刀。

(5) 开启天平平时,指针总是先向某一方向偏转,然后才开始正常摆动,此现象称为带针。带针的产生原因及排除方法如下:

1) 两边刀锋不相等,调整吊耳支力销的高低,使其相等即可。

2) 中刀缝小于边刀缝;由于中刀缝小,中刀与中刀承先接触,这时边刀尚未接触,横梁就会偏向一边,这种情况可调大边刀缝或调小边刀缝,通过支承横梁的支力销及吊耳支力销来解决,要注意兼顾三个刀缝。

第二节 电子天平

电子天平的工作原理:处于磁场中的通电导体(导线或线圈)将产生一种电磁力,力

的方向可用物理学中的左手定则来判定，通过导体的电流大小和方向以及磁场的方向与电磁力的关系式为

$$F = BLI \sin \theta \quad (3-7)$$

式中 F ——电磁力；

B ——磁感应强度；

L ——受力导线长度；

I ——电流强度；

$\sin \theta$ ——通电导体与磁场夹角的正弦。

从式 (3-7) 中不难看出，电磁力 F 的大小与磁感应强度 B 、导线长度 L 、电流强度 I 以及通电导体与磁场的正弦夹角成正比。在电子天平中，通常选择通电导体与磁场的夹角为 90° ，即 $\sin 90^\circ = 1$ ，这时通电导体所受的磁场力最大，所以上式可改写为

$$F = BLI \quad (3-8)$$

由于式 (3-8) 中的 B 、 L 在电子天平中均是一定的，也可视为常数，因此电磁力的大小就取决于电流强度的大小了，即电流增大，电磁力也增大；电流减少，电磁力也减小。电流的大小是由天平秤盘上所加载荷的大小，也就是被称物体的重力大小决定的。当大小相等、方向相反的电磁力与重力达到平衡时，则有

$$F = mg = BLI \quad (3-9)$$

式 (3-9) 即为电子天平的电磁平衡原理式。通俗地讲，就是当秤盘上加加载荷时，使其秤盘的位置发生了相应的变化，这时位置检测器将此变化量通过 PID 调节器和放大器转换成线圈中的电流信号，并在此采样电阻上转换成与载荷相对应的电压信号，再经过低通滤波器和模数 (A/D) 转换器，变换成数字信号给计算机进行数据处理，并将此数值显示在显示屏上，这就是电子天平的基本原理。

由于电子天平是利用电磁力平衡的原理，没有机械天平的横梁，没有升降枢装置，全量程不用砝码，直接在显示屏上读数，因此具有操作简单、性能稳定、称量速度快、灵敏度高等特点。目前一般的电子天平还具有去皮（净重）称量、累加称量、计件称量等功能，并配有对外接口，可连接打印机、计算机、记录仪等，实现了称量、记录和计算自动化。

电子天平的一般操作方法是：通电预热一定时间（按说明书规定）；调整水平；待零点显示稳定后，用自带的标准砝码进行校准；取下标准砝码，零点显示稳定后即可进行称量。例如用小烧杯称取样品时，可先将洁净、干燥的小烧杯放在秤盘中央，显示数字稳定后按“去皮”键，显示即恢复为零，再缓缓加样品至显示出所需样品的质量时，停止加样，直接记录称取样品的质量。若短时间（例如 2h）内暂不使用天平，可不关闭天平电源开关，以免再使用时重新通电预热。

电子天平的常见故障和排除方法见表 3-2。

表 3-2

电子天平的常见故障和排除方法

故 障	原 因	排 除 方 法
显示器上无任何显示	(1) 变压器损坏。 (2) 熔断器损坏。 (3) 无工作电压, 电子天平电压挡选择不当。 (4) 显示器损坏。 (5) 电子天平 A/D 转换器可能有问题。 (6) 微处理器可能有故障	(1) 检修或更换电源变压器。 (2) 更换同规格型号的熔断器。 (3) 正确选择电子天平的电压挡。 (4) 检修或更换电子天平的显示器。 (5) 检修或更换电子天平的 A/D 转换器。 (6) 检修或更换电子天平的微处理器
在调整校正之后, 显示器上无任何显示	放置天平的表面不稳定	(1) 确保放置天平的场所稳定。 (2) 防止振动对天平的影响。 (3) 关闭防风罩
显示器显示“OL”	超载	为天平卸载
显示器显示“UL”或“ERR54”	未装秤盘或底盘	装上秤盘或底盘
称量结果不断改变	(1) 振动太大。 (2) 防风罩未关闭。 (3) 在秤盘与天平壳体之间有杂物。 (4) 吊钩称量开孔封闭盖板被打开。 (5) 天平严重不水平, 倾斜度太大。 (6) 被测物质量不稳定(吸收潮气或挥发)。 (7) “FLOATINGDISPLAY”的时间选择太短	(1) 做好避振措施。 (2) 完全关闭防风罩。 (3) 清除杂物。 (4) 关闭吊钩称量开孔。 (5) 调整电子天平使其处于水平状态。 (6) 用器皿盛放易挥发或吸潮物品进行称量, 有效防止被称物品的挥发和吸潮。 (7) 选择“FLOATINGDISPLAY”时间处于最佳状态时为止
称量结果明显错误	(1) 称量之前未清零或去皮。 (2) 天平没有调好水平。 (3) 天平长时间没有校正。 (4) 天平校正不准确。 (5) 环境影响	(1) 称量前清零或去皮。 (2) 调节电子天平处于水平状态。 (3) 定期对天平进行校正, 尤其是在精确称量前更要对电子天平进行校正。 (4) 针对问题纠正或进行外校处理和线性调整。 (5) 避免温度、气流和湿度等对天平的影响
电子天平校正中显示器不停地闪烁	(1) 天平严重不水平。 (2) 天平安装环境不符合要求。 (3) 使用不符合要求的外校砝码	(1) 调整电子天平处于水平状态。 (2) 将电子天平安装在稳固的台面上, 并保证环境符合电子天平的环境要求。 (3) 避免使用不符合要求的外校准砝码, 或者重新定义后, 再进行校正

第二篇

煤炭的计量与质量检验技术



第四章 煤的物理化学性质

煤是由古植物经过复杂的生物化学、物理化学和地球化学作用转变而成的固体有机可燃矿产。经过煤化学、煤田地质学和煤岩学科学家们的辛勤劳动,目前由植物→泥炭(腐泥)→褐煤→烟煤→无烟煤的煤化学序列的成煤理论已经建立,而且基本了解了成煤的原始物质、沉积环境、介质的化学作用和变质等各种因素对煤性质的影响。由泥炭(腐泥)到无烟煤的演变过程统称为煤化作用,作用的程度称为煤化程度。

第一节 煤的物理特性

煤是由古代植物残骸经地质作用变化而成的可燃性生物岩,是一种包括许多有机和无机化合物的混合物,其组成、结构均非常复杂且极不均匀。

煤的物理性质主要与以下几个因素有关:①煤的成因因素、原始物料及其堆积条件;②煤化度或变质程度;③煤的灰分、水分和氧化程度。一般来说,在煤化作用的低级阶段,成因因素对煤物理性质的影响起主要作用;在煤化作用的中级阶段,变质程度对其性质影响趋于主要因素;在煤化作用的高级阶段,变质作用则成为唯一决定煤的物化和物理性质的因素。煤的物理性质包括煤的相对密度、颜色、光泽、硬度、粉碎性、热稳定性等。

一、煤的相对密度

煤的密度是反映煤的性质和结构的主要参数,因此应了解煤的密度随着煤化度变化的规律。物质的密度在数值上等于其相对密度,但两者有所区别,密度就是单位体积所具有的质量,单位为 g/cm^3 ,而相对密度则为该物质与同温度、同体积水的质量比,无量纲。

1. 基本概念

由于煤是具有裂隙的疏松结构的固体,因此煤的相对密度应考虑裂隙等孔隙所占体积的影响,这使密度的概念多样化了。

(1) 煤的真相对密度。煤的真相对密度是指在 20°C 时,煤的质量与同温度、同体积(不包括煤的所有孔隙)水的质量之比。它是计算煤层平均质量与研究煤炭性质的一项主要指标。

(2) 煤的视相对密度。煤的视相对密度是指在 20°C 时,煤的质量与同温度、同体积(包括煤的所有孔隙)水的质量之比。在计算煤的储量、煤仓设计、计算运输量、粉碎、燃烧等过程中都需用此指标。

(3) 煤的气孔率。根据煤的真相对密度和视相对密度可计算出气孔率,即

$$\text{气孔率} = \frac{\text{真相对密度} - \text{视相对密度}}{\text{真相对密度}} \times 100\% \quad (4-1)$$

煤的气孔率大小和煤的反应性能、强度有一定的关系,气孔率大的煤,其表面积大,

反应性能较好。但气孔率大的煤,一般强度较小。

(4) 煤的堆积密度。煤的堆积密度是指在 20℃ 时,自由堆积的煤的质量与同温度、同体积(包括煤块之间的空隙和煤块所有空隙在内的煤堆体积)水的质量之比。也就是说自由堆积不是人为地压实,而是包括煤块间空隙。堆积密度以 t/m^3 为单位,在设计煤仓、估算炼焦装煤量和装车重量等情况下使用。

2. 煤的真相对密度随煤化度变化的规律

煤的真相对密度随煤化度而变化,以镜质组相对密度为例:在煤化度较低时,镜质组的相对密度随煤化度的提高而减小;但当碳含量约达 87% 时,镜质组的相对密度出现了最小值,以后随煤化度的增加而迅速增加。

3. 影响煤相对密度的因素

影响煤相对密度的因素主要有煤的种类(成因因素)、岩相组成、煤化度、矿物质的种类和含量等。

(1) 成因因素的影响。不同成因的煤,其真相对密度不同。腐殖煤的真相对密度比腐泥煤大,一般除去矿物质的纯腐殖煤的真相对密度在 1.25 以上,而纯腐泥煤的真相对密度则在 1.0 左右,这主要是由于分子结构的特性所决定的。

(2) 岩相组成的影响。就腐泥煤而言,不同的岩相组分,其真相对密度各不相同,丝炭最大,镜煤、亮煤最小。丝炭的真相对密度为 1.37~1.52,暗煤为 1.30~1.37,亮煤为 1.27~1.29,镜煤为 1.28~1.30。

(3) 煤化度的影响。前面已介绍了煤的镜质组的相对密度随煤化度变化的规律,但自然状态下煤的成分比较复杂,由于各种因素的综合影响,使煤的相对密度大体上随煤变质程度的加深而增大。煤化度不深时,真相对密度增加较慢,接近无烟煤时,真相对密度增加很快。各类型煤的真相对密度范围大致如下:泥炭为 0.72,褐煤为 0.8~1.35,烟煤为 1.25~1.50,无烟煤为 1.36~1.80。

(4) 矿物质的影响。煤中矿物质的含量与组成对煤的相对密度影响很大,因无机矿物质的相对密度一般都比煤的相对密度大(例如石英的相对密度为 2.65,黏土为 2.4~2.6,黄铁矿为 5.0),所以矿物质含量越高,则煤的相对密度越大。可粗略地认为,灰分每增加 1%,煤的相对密度增加 0.01%。

(5) 水分及氧化的影响。水分含量越高,煤的相对密度越大。煤氧化后使煤的相对密度增加,因为氧化以后灰分与水分都相对地增加了,所以使得相对密度增加。

二、煤的颜色

煤的颜色是多种多样的,一般为黑色、褐色和灰色。煤的颜色与煤的性质有关,随煤变质程度的加深而变化。褐煤呈褐色,这由于褐煤中含有腐殖酸;烟煤呈现黑色;无烟煤则呈现钢灰色。如果用显微镜对煤薄片进行观察,可以看到煤的颜色从长焰煤到焦煤是有规律地变化的。但有些煤即使是同一牌号,由于变质程度和矿物质的不同,其颜色也有深有浅。如年轻褐煤呈现褐色,变化程度较深的褐煤呈现深褐色或黑色。烟煤也有类似的情况。

三、煤的光泽

煤表面的反射能力称为光泽。各种煤的光泽是不一样的,通常包括全暗、半暗、半

亮、全亮和很亮等。煤的光泽主要与岩相组成、煤化程度和灰分有关。

1. 煤的光泽与岩相组成的关系

腐殖煤的岩相组成成分为镜煤、亮煤、暗烟和丝炭，它们具有不同的光泽。其中镜煤的反射能力最大，所以其光泽最亮；亮煤次之；暗煤的光泽较暗；丝炭的反射能力最小，所以其光泽最暗。

2. 煤的光泽与煤化程度的关系

煤对光的反射率随着变质程度的加深而增大。从褐煤到烟煤，最后到无烟煤，其光泽由暗谈到像玻璃似的光泽，一直增大到像金属似的光泽，即由全暗到很亮的光泽。镜煤能真实地表征煤的煤化程度，它的反射率在四种煤岩组成中最大。目前所用镜煤的最大平均反射率 $R_{\text{max}}^0 < 0.05$ ，长焰煤为 $0.05 \sim 0.07$ ，气煤约为 0.075 ，肥煤约为 0.08 ，焦煤约为 0.09 ，瘦煤为 0.10 ，贫煤为 0.11 ，到无烟煤阶段，其最大反射率达 0.185 。可以看到，从贫煤到无烟煤，其反射率随煤变质程度的加深而增大的幅度很大，所以在无烟煤的分类中，用煤的反射率作为分类的参数之一。

3. 煤的光泽与灰分的关系

灰分是影响煤光泽的因素之一。煤中夹有许多矿物杂质，由于这些黏土物质的微细分布而使煤的光泽变暗。所以矿物杂质越多，即灰分越高，其反射率越小，就是说其光泽越暗。

四、煤的硬度

所谓硬度就是当用其他较硬的物质刻划时的强度。了解煤的硬度，能使人们考虑在采煤时所用的机械装置及推测机械磨损等情况，同时还能事先预测破碎、成型加工的难易程度。

煤的硬度测试方法很多，根据不同的原理可分为划痕硬度（莫氏硬度）、弹性回跳硬度（肖氏硬度）、压入硬度等。在煤化学研究中，常用压入法测定显微硬度。煤的显微硬度是指煤对坚硬物体压入时的对抗能力。显微硬度的测定原理一般都是在光滑的煤样平面上压入一坚硬的特殊形状的物体，在煤的表面压出一个印痕后，在显微镜下观测其大小，根据印痕的大小来判断煤样的显微硬度（压痕越大，煤的显微硬度越小）。煤的显微硬度随变质程度的加深而增大。

五、煤的可磨性

煤被粉碎（即磨成细粉）的难易程度通常用煤的可磨性表示，煤的可磨指数越大，则越容易粉碎，反之则较难粉碎。在使用粉煤的火力发电厂和水泥厂常需测定煤的可磨性，以便设计与改进制粉系统，并估计磨煤机的产率和耗电量，在以应用非炼焦煤为主的型焦工业中也需预先测定煤的可磨性，以便决定粉碎系统的级数及粉碎机的类型。

由于煤是一种很复杂的物质，因此不同牌号的煤，其可磨性也往往是不同的，有时即使同一矿区和同一煤层的煤，由于所含矿物质的性质、数量的不同和煤的结构、挥发分产率及水分的差异，也会使可磨性不同。

测定可磨性的方法很多，目前广泛采用的主要有两种：一种是苏联热工研究所法（简称 BTN 法）；另一种是哈德格罗夫（Hardgroue）法（简称哈氏法）。这两种方法虽有较

大差别,但理论依据相同,即磨碎定律——在研磨成粉时所消耗的功(能量)与煤所产生的新表面面积成正比。目前我国的国家标准规定采用哈德格罗夫法。

六、煤的热稳定法

煤的热稳定法是指煤在高温燃烧或气化过程中对热的稳定程度,也就是煤块在高温作用下保持原来粒度的性质。热稳定性好的煤,在燃烧或气化过程中能以其原来的粒度烧掉或气化,而不碎成小块或破碎较少;热稳定性差的煤在燃烧或气化过程中则迅速裂成小块或煤粉。对于要求用煤作燃烧或原料的工业锅炉设备,如使用热稳定性不好的煤,则影响很大。因为细粒度或煤粉增多后,轻则增加炉内阻力和带出物,降低气化和燃烧效率,并且引起结渣,重则破坏整个气化过程,甚至造成停炉事故。因此使用块煤作气化原料时,应事先了解煤的热稳定性。

煤的热稳定性与煤种有关。无烟煤的热稳定性差,是由于其结构致密,加热时内外温度差很大,引起膨胀不同而破碎。褐煤的热稳定性也较差,主要由于褐煤含水量多,在加热过程中水分大量蒸发而使煤破碎。

我国标准中煤的热稳定性测定方法是取一定量的6~13mm级块煤装入带盖的坩埚中,在预先加热到850℃的马弗炉中加热30min,然后取出,冷却、称重、筛分,用所得大于6mm的残焦占各级残焦质量和的百分数来作为热稳定性指标。

第二节 煤的化学性质

煤的化学性质是研究煤质和煤的利用的一个重要内容。不同种类的煤,其化学性质不同,所以它们的用途也不同,了解煤的化学性质,能更好地对煤进行加工利用。本节只简述煤的氧化和自燃及热分解,对于煤的其他特性,如加氢氧化和溶剂提取等不在此叙述。

一、煤的热分解

有机物质在中性化学介质中加热时所发生的变化,通常称为分解。烧碱热分解时,能形成不同数量和不同组成的产物。煤的热分解可根据加热温度大致分为以下几个阶段。

(1) 120℃前放出外在水分和内在水分,称为干燥阶段。

(2) 120~200℃放出吸附在小孔中的气体,如 CO_2 、 CO 、 CH_4 等,称为脱吸阶段。

(3) 200~300℃放出热解水,并开始形成气态产物,如 CO_2 、 CO 、 H_2S 等,并有微量的焦油析出,称为开始热解阶段。

(4) 300~500℃析出大量焦油和气体,几乎全部焦油均在此温度范围内析出。在这一阶段放出的气体主要为 CH_4 及其同系物,此外还有不饱和烃、 H_2 及 CO_2 、 CO 等(为热解的一次气体)。烟煤在这一阶段则经胶质状态转变为半焦,称为胶质体固化阶段。

(5) 500~750℃半焦热解,析出大量含氢很多的气体,为热解的二次气体,基本上不再生成焦油。半焦收缩产生裂纹,称为半焦收缩阶段。

(6) 750~1000℃半焦进一步热分解,继续形成少量气体(主要含 H_2),半焦变为高温焦炭,称为半焦转为焦炭阶段。

煤的热分解是一个复杂的过程,主要是由于煤的结构非常复杂,而且又极不稳定,在

其热分解过程中的分解方式,以及产品的性质都极易受外界因素的影响。煤的热分解与煤化程度、煤岩组分及加热方法等有关。一般来说,煤开始分解的温度随着煤化程度的加深而升高。各种煤岩组分的开始分解温度也是不同的,稳定类的开始分解温度最低,丝质类的最高,镜质类的居中。

二、煤的氧化和自燃

煤在空气中堆存时或离地表很近的煤层在受到大气因素的综合影响时,其物理性质、化学性质、工艺性质等均会发生一系列的变化,这种变化称为氧化,它主要是由于煤的有机质和矿物质被氧化而引起的。煤的氧化会放出热量,如果放出的热量不能及时释出,在煤堆或煤层中越积越多,煤的温度就会越来越高,从而促使氧化过程加速,放出更多的热量,以致达到煤的燃点,造成煤自燃。

煤的氧化与煤化度有关,煤化度越高,煤中有机质的芳构化程度越高,含氧量越低,煤就越难在低温下氧化。在煤的各岩相组分中,镜煤最易氧化,丝炭最难氧化。煤的氧化还与粒度组成、黄铁矿含量、水分、比热容以及吸附一定量氧时所放出的热量有关,其中黄铁矿易氧化放热,促使煤破碎和自燃。

煤的自燃趋势随着煤变质程度的加深而逐渐减弱。当可燃矿产的堆积物与空气接触时,会引起自燃。苏联 B. C. 维谢洛夫斯基认为,引起自燃应有三个条件:①有趋向于低温氧化的煤;②煤堆把热量散发到周围介质中去;③空气流入煤中。如果缺一个条件,则不会发生自燃。

煤的自燃只有在大量煤贮存时才可能发生,这主要是因为大量煤在氧化时产生的热量不易向外界释出,煤堆附近温度越高,煤越易自燃。疏松的煤易于与空气接触,因而有可能自燃;未经开采的煤层是不容易发生自燃的。

煤经过氧化后,其物理、化学性质均会发生变化,主要有四种:

(1) 外观色泽改变。煤在未氧化前,煤中的黄铁矿和白铁矿均以 FeS_2 的化学组分存在,氧化后, FeS_2 就变为硫酸铁 $[\text{FeSO}_4 \text{ 和 } \text{Fe}(\text{SO}_4)_3]$,最后成为红锈色的氢氧化铁,并有石膏、 CaCO_3 、页岩和黏土矿物等附着在煤的表面,使其呈现白锈色。

(2) 表面性质的改变。煤氧化后,表面的酸性基 $(\text{OH}, -\text{COOH})$ 增加,使煤的亲水性增强,可浮性减弱。

(3) 煤的化学性质的改变。煤氧化后,增加了煤的内在水分和年老煤的挥发分,而对中等变质程度和年轻煤的挥发分又有所降低。据有关资料记载,烟煤存放 1 年后,由于氧化,其发热量降低 1%~5%,有的降低达 10%;褐煤堆放 1 年后,发热量会降低 20% 左右。煤中的硫含量变化不大,一般稍有降低,但大部分黄铁矿硫将转变为硫酸盐;碳、氢含量降低,氧含量明显增加。对于黏结性煤,其结焦性降低,尤其是炼焦煤,氧化后其黏结能力逐渐消失。

(4) 煤的热值的改变。据前人试验,发现煤在常温下能吸附或吸收相当于其体积 5~10 倍的氧。褐煤每克平均能吸收 10~15mL 的氧,烟煤每克能吸收 7~8mL 的氧。氧被吸收后,与煤的侧链基反应生成 CO_2 、 CO 及 H_2O ,并因此而缓慢地放出热量,从而使燃煤的发热量降低。通常每吸收 1mL 氧,将放出 8.8~9.6J 热量。

第五章 煤炭的数量验收方法

第一节 称量衡器

发电厂的煤炭数量计量方式包括轨道衡、汽车衡、电子皮带秤、水尺、盘点仪。内陆电厂的入厂煤数量验收主要以轨道衡、汽车衡为主，滨海城市的入厂煤数量验收以水尺为主，电子皮带称为辅；入炉煤的计量以电子皮带称为主；盘点仪主要用于存煤量盘点。衡器是利用形变平衡原理或力的杠杆平衡原理测定物体质量的；水尺计重是指在阿基米德原理（即浸在液体里的物体所受浮力的大小等于物体所排开液体的重量）的基础上，以船本身为计量工具，对船载货物进行计量的一种方法；激光盘点仪系统通过包含激光测距系统和绝对数码度盘的电子全站仪，快速采集整个煤场的各个特征点，并自动记录其空间三维坐标，形成包含所有采集点的三维数据文件，将数据文件输入安装于计算机上的应用程序，采用数字内插拟合技术，建立数字地面模型（DTM），从而计算出整个煤场煤堆体积，再乘以煤的堆积密度，即可得到煤场的储煤量。

一、称量衡器综述

1. 称量衡器的简史

衡器是在商品的交换过程中产生和发展的。人类最早使用的衡器是原始天平。它是在简易杠杆的中点处设一支点，在杠杆一端的盘（钩）上放置被测物，在另一端的盘上逐个放置形状、质量一样的物体，当这种装置平衡时，就意味着两边的质量相等，并可从左端物体的个数推定右端被测物的质量。

中国的度量衡制始于公元前 2500 年的“黄钟”律。据记载，“度本于黄钟之长，量本于黄钟之仑，权衡本于黄钟之重”。黄钟器已失传。夏代，中国始用权衡作为称重器具。权相当于砝码，衡指杠杆。杠杆正中有一小孔用作支点，在杆的两端各悬有挂钩，一边挂被称物，一边挂权。每一副权衡都有一组权。权的重量逐一递增，以称不同重量。汉代出现了木质杆秤，此后一直沿用了 2000 多年。

18 世纪，苏格兰化学家 J. 布莱克首次将刀子、刀承应用在天平上，从而制得精确的称重器具。1831 年，美国人 T. 费尔班克斯发明台秤，综合了不等臂杆秤和天平的优点，使各种机械式衡器趋于完善。20 世纪中叶出现了简单的电子衡器，使衡器跨入了电子时代。微处理机与称重传感器的结合引起了称重领域的变革，此后微处理机在称重，尤其是在动态称重方面的应用越来越广，已基本取代原来结构复杂的计算系统。微电子技术的不断发展，以及大规模、超大规模集成电路的出现，使得称重与过程控制等功能可以合并到同一电子单元中。20 世纪 80 年代，电子衡器已从微量称重遍及大型专业称重的各个领域，衡器产品已发展到上千个规格品种，静态准确度一般都在 0.1% 以上，动态准确度一般为 1%~0.2%。

中国约有 250 个衡器制造厂,能成批生产大型专用衡器 19 类、150 多个品种、500 多个规格。机械式衡器生产具有相当规模,电子衡器已形成年产几万台的能力。

2. 一般衡器的分类和测量原理

衡器是利用形变平衡原理(胡克定律)或力的杠杆平衡原理测定物体质量的。衡器按结构原理可分为机械秤、电子秤、机电结合秤三大类,机械秤又分为杠杆秤(包括等臂杠杆秤,即狭义的天平、不等臂杠杆秤)和弹簧秤。衡器还可按衡量方法分为非自动衡器和自动衡器,其主要品种有天平、杆秤、案秤、台秤、地中衡、地上衡、轨道衡、皮带秤、邮政秤、吊秤、配料秤和装袋秤等。它是通过衡量物体的重量(所受重力的大小)来测定该物体质量的器具。形变平衡根据被测物自身重量所引起的弹性体形变量来测定被测物质量,形变量随着重力加速度的变化而变化;杠杆平衡根据标定砝码重量与被测物重量在杠杆上的平衡来测定被测物质量。杠杆平衡与重力加速度的变化无关,但在重力加速度等于零时,衡量失效。

3. 衡器的结构

衡器主要由承重系统、传力转换系统和示值系统组成。

(1) 承重系统:其结构取决于所称物体的形态。台秤、地中衡一般配用平板承重机构;专门衡量一种物体的秤,则配有能缩短衡量时间、减少操作繁重性的专用承重机构,如衡量颗粒状物料的秤上设置簸箕式秤盘,衡量液体的秤则安装专用贮盛器。此外,承重机构的形式还有轨道衡的轨道、皮带秤的运输带、吊秤的吊钩等。承重系统的结构虽各不相同,但功能却是一致的。

(2) 传力转换系统:是决定衡器计量性能的关键部件,通常采用杠杆传力系统和形变传力系统。

1) 杠杆传力系统主要由承重杠杆、传力杠杆、支架零件和连接零件,如刀子、刀承、吊钩、吊环等组成。

2) 形变传力系统中,弹簧是最早使用的形变传力机构。弹簧秤的称量可从 1mL 到数十吨,所用的弹簧有石英丝弹簧、平卷弹簧、螺旋弹簧和盘形弹簧。弹簧秤受地理位置、温度等因素的影响较大,计量准确度较低。为获得较高的准确度,人们研制了各种称重传感器,如电阻应变式、电容式、压磁式和振弦式称重传感器等,以电阻应变式传感器使用最广。

(3) 示值系统:机械秤的示值系统主要采用具有刻度标志的计量杠杆或刻度盘。前者利用增砣、游砣、砝码来平衡计量杠杆以获得读数;后者通过指针沿扇形或圆形分度盘的转动来表示衡量结果。电子秤的示值系统为称重显示器,有数字显示和模拟刻度显示两种。

4. 衡器发展趋势

衡器发展的重点是电子衡器。程控、群控、电传打印记录、屏幕显示等现代电子技术的配套使用,将使衡器功能齐全,效率更高。采用放射性原理和液压传动比原理的计量设备将得到有限的发展。在称重与生产过程的结合中,机电结合式衡器具有较好的经济效益,预计其应用范围将进一步扩大。在具备基本计量性能的同时,对衡器的商用价值和可

靠性要求也将逐步提高。衡量价值较高的商品时,要求其计量准确度较高;衡量价值较低的商品时,则主要考虑计量效率。这将促使衡器向多样化、多层次方向发展。

二、轨道衡

轨道衡是称量铁路货车载重的衡器,分为静态轨道衡、动态轨道衡和轻型轨道衡三种。它应用于火力发电厂对货车散装货物(如煤炭)的称量。

1. 静态轨道衡

静态轨道衡是用于称重静止状态货车载重的轨道衡,分为机械式、机电结合式和电子式三类。

(1) 机械式静态轨道衡由承重台、杠杆系统和示值装置构成。称量时,机车以低于3km/h的速度将货车准确停止在承重台上,脱钩后,司秤员移动计量杠杆上的大、小游砵使杠杆平衡,按大、小游砵在主、副杠杆上的示值之和读出称量。它具有准确度较高、性能稳定、经济、实用等优点;缺点是操作复杂、效率低、不宜安装在列车出入频繁的线路上。

(2) 机电结合式静态轨道衡的结构原理与机械式相同,但在传力杠杆连接处装有一个称重传感器,并由称重显示器自动显出称量。

(3) 电子式静态轨道衡由承重台、传感器、称重显示仪表和数字打印机组成,能自动显示称量数值和打印记录,具有远传信息、连续计量等特点。

2. 动态轨道衡

动态轨道衡是用于称量行驶中货车载重的轨道衡,分为机电结合式和电子式两种。计量方式有整车计量、转向架计量和轴计量三种。承重台有单台面和双台面两种。电子式动态轨道衡由承重台、称重传感器、称重显示器、微型计算机和打印机等组成。称量时,列车以小于15km/h的速度通过承重台,轨道开关自动判别车头和货车,利用支撑承重台的4个传感器,将货车载重转换成电信号并经放大器放大,然后由转换器转换成数字信号输入计算机,处理后即可显示出货车载重的多种数据,并可打印记录。电子式动态轨道衡具有操作方便、效率高的特点,不计量时允许列车以30km/h的速度通过。

动态轨道衡又分为断轨和不断轨完全不同的两种。不断轨轨道衡称量测量区的轨道通过鱼尾板连接铁路轨道,没有独立的承重台,因此没有过车时导致的冲击振动机械磨损。其计量方式以轮轴计量和转向架计量为主。不断轨轨道衡适合各种轨道车辆快速称重,日过磅数超过500车。断轨轨道衡称量的测量区与铁路轨道断开,有独立的承重台。

3. 轨道衡的工作原理

载荷作用于称重传感器的弹性体(弹性元件、敏感梁),弹性体在外力的作用下发生弹性变形,使粘贴在表面的电阻应变片变形后其阻值发生变化,再通过测量电路将阻值变化转换为电信号输出,从而完成将外力转化为电信号的过程,最后通过显示仪表显示称量结果。

4. 影响轨道衡称量准确度的因素和解决措施

静态轨道衡的称量准确度比动态轨道衡高,表5-1为称量点为100t时,静、动态轨道衡在不同准确度等级、分度值时的允许误差。影响称量准确度的因素包括加速、刹车等

动荷或偏载、振动冲击。称量传感器应根据需要支撑的点数来确定传感器的个数,秤体有多少个支撑的点数,就选择多少个传感器,支撑的点数应根据秤体的几何重心与实际重心重合的原则确定。而传感器的量程选择应根据最大称量值、传感器的个数、秤体自重、可能产生的最大偏载和动载等因素综合考虑。一般来说,当传感器的量程越接近分配到每个传感器的载荷时,其准确度越高,根据经验,静态轨道衡传感器的工作载荷应在 30%~70% 的量程内选择,而动态轨道衡传感器的工作载荷应在 20%~30% 的量程内选择。

表 5-1 静、动态轨道衡在不同准确度等级、分度值时的允许误差 (kg)

种 类	准确度等级	分度值	允许误差	
			首次或大修后	使用中
动态轨道衡	0.2	50	150	150
	0.5	100	400	400
静态轨道衡	中准确度	20	30	60
		50	50	100

三、汽车衡

汽车衡也被称为地磅,英文为 Truck Scale,是厂矿、商家等用于大宗货物计量的主要称重设备。在 20 世纪 80 年代之前,常见的汽车衡一般是利用杠杆原理纯机械构造的机械式汽车衡,也称为机械地磅。20 世纪 80 年代中期,随着高精度称重传感器技术的日趋成熟,机械式地磅逐渐被精度高、稳定性好、操作方便的电子汽车衡所取代。其常用规格为宽 3~3.4m,长 6~24m,称重范围 30~200t,有的厂家可以生产到 250t。

1. 汽车衡分类

汽车衡按秤体结构可分为 U 型钢汽车衡、槽钢汽车衡、工字钢汽车衡、钢筋混凝土汽车衡;按传感器可分为数字式汽车衡、模拟式汽车衡、全电子汽车衡;按称量方式,分为静态汽车衡和动态汽车衡;按安装方式可分为地上衡和地中衡;按秤台结构,分为钢结构台面和混凝土台面;按使用环境状况可分为防爆电子汽车衡和非防爆电子汽车衡;按汽车衡的自动化程度可分为非自动汽车衡和自动汽车衡。

2. 汽车衡工作原理

被称重物或载重汽车停在秤台上,在重力的作用下,秤台将重力传递至传感器,导致附着在传感器上的弹性体发生变形,则弹性体应变梁上的应变电阻片及桥路失去平衡,输出与重量数值成正比的电信号,经线性放大器将信号放大,再经 A/D 转换为数字信号,由仪表内的微处理器对重量信号进行处理后直接显示重量数。如配置打印机,即可打印称重数据;如配置计算机,可将计量数直接输入称重管理系统进行综合管理。

3. 汽车衡的组成结构

汽车衡标准配置主要由承重传力机构(秤体)、高精度称重传感器、称重显示仪三大主件组成,由此既可完成汽车衡基本的称重功能,也可根据不同用户的要求,选配打印机、大屏幕显示器、电脑管理系统,以完成更高层次的数据管理及传输的需要。

(1) 承重传力机构:将物体的重量传递给称重传感器的机械平台,常见的有钢结构及

钢混结构两种形式。

(2) 高精度称重传感器：是汽车衡的核心部件，起着将重量值转换成对应的可测电信号的作用，其优劣性直接关系到整台衡器的品质。

(3) 称重显示器：用于测量传感器传输的电信号，再通过专用软件处理显示重量读数，并可对数据进一步传递至打印机、大屏幕显示器、电脑管理系统。

(4) 打印机：用于打印重量数据表单。

(5) 大屏幕：用于远距离读数。

(6) 电脑管理系统：用于重量数据的进一步处理、储存、传输等。

另外，有些汽车衡还装有限位器，限位器可以限制秤体横向移动和左右晃动的幅度。

4. 影响汽车衡准确度的因素

超载、偏载、振动、冲击、秤体移动和晃动均会影响称量的准确度，超载、冲击等因素还容易引起传感器的塑性变形，造成永久性的误差，因此秤体和称重传感器结构、量程及准确度等级的选择尤其重要。秤体的结构分为 A 型和 B 型，其中 A 型结构采取框架型结构，该结构由直接外购的型钢焊接而成，工艺简单，成本较低，技术含量低，是一种不合理结构。一般该种结构采用纵向 6 根主梁组成，主梁与主梁间距较大，间距间的台面无支撑点，车辆行驶时，必须严格沿着秤台的中心线行使，保证车轮压在内主梁上，不能跑偏；如果车辆跑偏，车轮没有压到纵向承重梁上，秤台表面会变形弯曲，导致开焊，影响称重使用。特别是该秤不适用于作为地中衡使用，若作为地中衡使用，车辆一旦横向压过，中心台面就会立即下陷，秤台变形。B 型结构采用 U 型钢做纵梁的结构方式，该结构纵向一般采用 6~8 根 U 型纵梁，一根 U 型纵梁有 2 条直边，相当于 A 型结构的两根纵梁，因此 B 型结构的承重纵梁一般在 $6 \times 2 \sim 8 \times 2$ 根之间。它们之间的距离平均不大于 30cm，远远小于双排车轮的宽度，因此任何车辆在该秤台上，无论横向、纵向行驶，均不会将秤台台面压陷，而且该结构 U 型槽与台面为满焊工艺，从而使 U 型槽与台面形成一种箱体结构，使得车辆无论如何行驶，台面均平整而不会变形，因此 B 型优于 A 型。选用何种结构形式的传感器，主要看衡器的结构和使用的环境条件，如果制作低外形衡器，一般应选用悬臂梁式或轮辐式传感器。在量程选择方面，秤的称量值越接近传感器的额定容量，则其称量准确度越高，但在实际使用时，由于存在秤体自重、皮重及振动、冲击、偏载等情况，因此不同的秤选用传感器量程的原则不同，一般来说，应遵循以下原则：

(1) 单传感器秤：固定载荷(秤体、容器等的重量)+变动载荷(需称量的载荷) \leq 传感器额定载荷 $\times 70\%$ 。

(2) 多传感器静态秤：固定载荷(秤体、容器等的重量)+变动载荷(需称量的载荷) \leq 传感器额定载荷 $\times 70\% \times$ 传感器个数。

特别注意的是在同一秤体上，不允许使用额定容量不同的传感器，否则该系统不能正常工作；另外，所谓变动载荷(需称量的载荷)是指施加于传感器的真实载荷，若从秤台到传感器之间的力在传递过程中受到外力(指振动、晃动、冲击等作用)的影响，则称重不准确，限位器可以限制秤体横向移动和左右晃动的幅度，有利于提高称量准确度。

四、电子皮带秤

电子皮带秤是安装在皮带上的称量器具，当煤炭通过皮带秤时，可以得到一个瞬间的流量值，并通过累计得到累积质量。

1. 工作原理

称重桥架安装于输送机架上，当物料经过时，计量托辊检测到皮带机上的物料重量，并通过杠杆作用于称重传感器，产生一个正比于皮带载荷的电压信号。速度传感器直接连在大直径测速滚筒上，提供一系列脉冲，每个脉冲表示一个皮带运动单元，脉冲的频率正比于皮带速度。称重仪表从称重传感器和速度传感器接收信号，通过积分运算得出一个瞬时流量值和累积重量值，并分别显示出来。

2. 电子皮带秤的组成结构及功能

电子皮带秤由称重桥架、测速传感器及测速滚筒、积算器组成。称重桥架在双杠杆上装有四组托辊，采用两只拉式传感器中间支撑，外侧支撑采用无摩擦轴承支点，有效克服偏载对精度的影响，这种封闭装置可以防震、防潮、防腐及防止物料堆积，因而在恶劣的环境中不会发生使用刀口装置和轴承装置带来的问题。该称重装置的主梁采用矩形钢管，这使整个称重桥架具有足够的刚性、较小的自重，并且外表积灰面积达到最低。为了保证整个系统的稳定性，高精度电阻应变片式传感器安装于受拉部位。称重传感器的作用是将载荷转化为电压信号并传至显示仪表；测速传感器及测速滚筒的作用是检测皮带的运动单元，由皮带的运动单元数和瞬时流量值才能累计出累积重量值；称重仪表用于显示累积重量值，它从称重传感器和速度传感器接收信号。电子皮带秤的称量精确度可达到 $\pm 0.25\% \sim \pm 1\%$ 。

3. 影响称量准确度的因素及解决措施

一般来说，皮带秤的准确度（最高准确度为 0.5% ）低于轨道衡和汽车衡（最高准确度为 0.1% ），造成皮带秤的准确度下降的最主要原因是皮带张力的影响。皮带秤的称量是基于对一段物料（指称重桥架之上的这一段物料）称量段的累计，物料在皮带之上，而称量装置在皮带之下，中间隔着一层皮带，皮带在电动机带动下转动来运输物料，皮带在转动过程产生皮带张力，张力作为一种外力对物料起着一部分的承重作用，减弱了物料作用在称量装置上的重力，因此使称量准确度下降，同时由于受物料流量的变化、安装位置的选择、托辊状态的变化、秤体刚度的数值、皮带预紧力的大小、湿湿度的变化等影响，皮带张力大小是可变的，更加影响称量准确度。公认皮带秤的称重误差理论：由于皮带秤体的荷重下沉，导致了皮带张力 F_p 产生了一个与水平方向的夹角 α ，于是产生了 $2F_p \sin \alpha$ 的误差项。为了减小误差，一定要从减小 F_p 和 α 入手，于是产生了以下措施：

(1) 提高称重传感器与秤体的刚度。通常要求在满负荷下称重传感器变形量不大于 0.2mm ，称重托辊下沉量不大于 0.2mm 。

(2) 提高托辊制造精度。为减小 α 值，对皮带秤的称重托辊提出了苛刻的精度要求，其轴向窜动不大于 0.5mm ，径向跳动不大于 0.2mm （根据GB/T 7721—2007要求）。

(3) 提高安装要求。仔细安装，各称重托辊高度差不大于 0.5mm （根据GB/T 7721—2007要求）。

(4) 皮带秤安装位置的限制。

- 1) 无重力张紧皮带不宜装皮带秤。
- 2) 有卸料小车皮带不能装皮带秤 (根据拉姆齐皮带秤要求)。
- 3) 有凸凹段皮带不宜装皮带秤 (根据拉姆齐皮带秤要求)。

国内某公司研究的阵列式皮带秤可大幅度提高准确度 (可达到 0.2%), 其原理为: 在一个连续安装的皮带秤阵列中, 各称重单元在皮带张力作用下相互影响, 但在按特定数学模型介入计算机计算后, 各单元间的相互影响可以消除, 变成一种“内力”, 而皮带张力的影响仅限于阵列的出、入单元处。分析一个物体通过阵列各单元时的重量数据, 可以得出皮带张力的影响量, 从而予以修正。

第二节 水 尺 计 重

水尺计重是指基于阿基米德原理 (凡浸在液体里的物体, 受向上的浮力作用, 浮力的大小等于物体所排开流体的重量), 以船本身为计量工具, 对船载货物进行计量的一种方法, 是根据承运船舶的排水量及船用物料的测定, 依据船方的准确图表, 计算载运货物重量。

一、水尺计重的适用范围

水尺计重适用于价值较低、过磅困难、大宗的散装海运货物的重量鉴定, 如煤、盐、矿砂、海沙、生铁、化肥等。

二、水尺计重操作步骤

水尺计重具体操作是通过在装 (卸) 船前和卸 (装) 船后, 分别测定前、后两次水尺, 并前、后两次测定船舶淡水、压舱水及燃油的存量, 同时前、后两次测定船边港水密度, 然后根据船方提供的排水量表以及有关静水力曲线图表、水油舱计量表和校正表等计算出船舶载运货物的重量。具体步骤为: ①查核船舶是否具备公估条件; ②了解船用物料情况; ③测定船舶吃水, 观测船舶首、尾、中左、右六面吃水; ④测定港水密度; ⑤测定贮水量; ⑥查测燃料存量; ⑦核算吃水; ⑧计算相应排水量/载重量; ⑨排水量校正; ⑩港水密度校正等。

三、水尺计重计算过程

(1) 先求六面水尺平均值: 首平均 = $\frac{\text{首左} + \text{首右}}{2}$, 中平均 = $\frac{\text{中左} + \text{中右}}{2}$, 尾平均 = $\frac{\text{尾左} + \text{尾右}}{2}$, 则六面水尺平均值计算为

$$\text{六面吃水} = \frac{\text{首平均} + \text{尾平均} + 6 \times \text{中平均}}{8} \quad (5-1)$$

(2) 根据六面吃水深度查排水量表, 得出相应的排水量。每艘船均有独自の排水量表。

(3) 港水密度校正, 密度的测量采用密度计或密度瓶法, 实测密度校正为标准海水密度。

(4) 根据所测水舱水深, 结合船舱计量表查算压载水、淡水的容量。

(5) 燃油存量检测可采用石油尺测出空高, 结合船舱计量表, 再根据燃油密度, 最终计算出燃油存量。

(6) 核对船舶自重。

(7) 计算最终载货量, 公式为

$$\text{载货量} = \text{排水量} \times \text{校正后的港水密度} - \text{压载水} - \text{淡水} - \text{燃油存量} - \text{船舶自重} \quad (5-2)$$

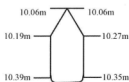


图 5-1 货轮装货后六面水尺

【例 5-1】 目测某货轮装货后六面水尺见图 5-1, 题设条件如下:

(1) 当总平均吃水为 10.20m 时, 排水量为 51 346t, 吃水每厘米为 55t。

(2) 现场测得港水密度为 10.15t/m^3 (标准海水密度为 1.025t/m^3)。

(3) 压载水为 253t, 淡水为 140t。

(4) 船上燃油为 335t, 常数为 160t, 自重为 10 417t。

求该货轮最终载货量 (水尺验收数量)。

$$\text{解 首平均吃水} = \frac{10.06 + 10.06}{2} = 10.06\text{m};$$

$$\text{中平均吃水} = \frac{10.19 + 10.27}{2} = 10.23\text{m};$$

$$\text{尾平均吃水} = \frac{10.35 + 10.39}{2} = 10.37\text{m};$$

$$\text{六面吃水} = \frac{10.06 + 10.37 + 6 \times 10.23}{8} = 10.226\text{m};$$

$$\text{吃水深度在 } 10.20\text{m} \text{ 以下的质量: } (10.226 - 10.20) \times 100 \times 55 = 143\text{t};$$

$$\text{货轮的总质量: } 51\,346 + 143 = 51\,489\text{t};$$

$$\text{换算为标准海水密度下的质量: } 51\,489 \times 1.015 \div 1.025 = 50\,987\text{t};$$

$$\text{最终载货量: } 50\,987 - 10\,417 - 335 - 253 - 140 - 160 = 39\,682\text{t}.$$

四、影响水尺检定结果准确度的因素

影响水尺计重因素较多, 例如船舶拱陷变形, 定量备料更动、港水风浪等, 根据国际惯例, 公证鉴定机构规定水尺计重的允许误差为 $\pm 5.0\%$ 。为减少误差, 检验检疫机构要求承运船舶必须具备水尺计重的条件, 即船舶的首、中、尾水尺标记和载重线标记的字迹必须正规, 刻度正确无误; 具备船舶正确而有效的图表, 包括排水量表或载重表、静水力曲线图或可供排水量纵倾校正的图表、水油仓计量表及纵倾校正表、船型图表或可供首、中、尾纵倾校正的有关图表。

港水密度与海水的含盐量、海水深度、潮汐规律有密切的关系。海水含盐量越高, 港水密度就越高; 海水越深, 含盐量越高, 因而密度就越高; 涨潮时, 海水多, 因此密度高, 而退潮时, 淡水多, 因此密度低。由此可见, 海水的港水密度是可变的, 从而也影响计量的准确度, 因此检测水尺时, 要同时测定港水密度, 不能直接采用经验数据, 否则会

影响计量的准确度。

第三节 煤场存煤量盘点

一、煤场存煤量盘点定义

煤场存煤量盘点是通过人工或使用仪器对煤场存煤质量进行累计的过程。通过盘点可以了解每个月（或每个季度）的存煤量，可以查清燃煤电厂每个月（或每个季度）的入厂煤量、生产煤量、存储量和损失量，为燃煤的科学管理提供依据。此外，还可以通过盘点发现存煤量是否达到安全存煤量，为电厂及时采购、调运计划作出合理安排。煤场存煤质量的计算公式为

$$D_{s,ar} = \frac{m_1 - m_0}{V} \quad (5-3)$$

$$m_s = D_{s,ar} V_s \quad (5-4)$$

$$D'_{s,ar} = \frac{m_1 - m_0}{V} \frac{100 - M_t}{100 - M_{jt}} \quad (5-5)$$

$$m'_s = D'_{s,ar} V_s \quad (5-6)$$

式中 $D_{s,ar}$ ——收到基堆积密度， t/m^3 ；

m_0 ——容器的皮质量， t ；

m_1 ——总质量， t ；

V ——容器的体积， m^3 ；

m_s ——煤场实测存煤量， t ；

m'_s ——换算为入厂煤水分下的存煤量， t ；

$D'_{s,ar}$ ——换算为入厂煤水分下的堆积密度， t/m^3 ；

V_s ——煤场存煤堆积体积， m^3 ；

M_t ——煤的实测全水分， $\%$ ；

M_{jt} ——入厂煤全水分， $\%$ 。

二、煤场存煤量盘点的方法

煤场存煤量盘点包括堆积密度和堆积体积的测定，有时为了与入厂煤的质量进行比较，还必须测定实际全水分值。以下从两个方面进行阐述。

1. 煤堆积体积的测定

煤堆积体积是指煤在现有堆积状态下的体积，而真体积是指煤在完全没有空隙状态下的真实体积；堆积体积因堆积状态的改变而改变，是个可变值，而真体积是个确定值。煤堆积体积最原始而简单的测定方法是用推土机等工具将煤堆整理成规则的外形，如长方体、正方体等，然后用皮尺来度量其边长，再计算其体积。

激光盘煤仪测定煤堆积体积：激光盘煤仪系统通过包含激光测距系统和绝对数码度盘的电子全站仪快速采集整个煤场的各个特征点，并自动记录其空间三维坐标，形成包含所有采集点的三维数据文件，再将数据文件输入安装于计算机上的应用程序中，采用数字内

插拟合技术,建立数字地面模型(DTM),从而计算出整个煤场的煤堆体积,料堆无须整形。煤场煤堆体积乘以存煤的堆积密度则得存煤的质量。激光盘煤仪目前分为手提便携式和安装在门式堆取料机上的自动激光盘煤仪,这两类激光盘煤仪的基本结构一样,均由激光测距仪、角度仪、计算机处理系统三部分组成。

立体视觉盘煤系统测定煤堆体积。它通过水平相距一定距离的两个或多个数码照相机对煤场进行成像,利用立体视觉原理,计算煤场表面堆积函数 $Z = F(x, y)$,从而得到煤场的体积结果,此方法可快速、实时地对较大堆积物的体积进行非接触式测量。整套仪器的体积测量系统由高分辨率数码照相机、照相机安装架、多路切换器、图像采集卡、计算机组成。其工作原理是:煤场是形状不规则的堆积体,即其处于水平面之上,顶部和四周均由多个数量不等的二次曲面连接而成,构成物体的堆积表面,其二次曲面可以用函数 $Z = F(x, y)$ 描述。 $Z = F(x, y)$ 与 $Z = 0$ 所围成的图形体积就是煤堆的体积,因此只要得到煤场表面的二次曲线方程,就可以通过计算求得煤堆的体积。

2. 煤堆积密度的测定

煤的密度是指单位体积煤的质量,单位为 t/m^3 。煤的密度有三种表示方法:

(1) 真密度:单位体积(不包括煤的所有空隙)煤的质量,用比重瓶法或其他置换方法测定。

(2) 视密度:单位体积(不包括煤粒间的空隙,但包括煤粒内的空隙)煤的质量,用水中称量法(涂蜡法、涂凡士林法和水银法)测定。

(3) 堆积密度:单位体积(包括煤粒间的空隙和煤粒内的空隙)煤的质量。煤场盘点测定的密度为堆积密度,其测定原理是:煤试样从一定高度自由落到一个已知体积的容器中,然后称好质量,依据质量和体积计算出堆积密度。

三、煤场存煤量盘点存在问题的探讨

煤场存煤量盘点主要包括堆积体积和堆积密度的测定。堆积体积测定采用人工皮尺丈量,煤场必须用推土机等工具将煤堆整理成近似的长方体或正方体,工作量大,而且测定结果的误差大。目前,仪器方法有激光盘煤系统和立体视觉盘煤系统,自动化程度高,精确度高,可达到 0.5%。应用较为成熟的是激光盘煤系统,立体视觉盘煤系统处于研发阶段。手提便携式激光盘煤仪目前在电厂使用最多,操作方法是围绕煤场四周选择若干个站点,操作者在每个站点测定其视觉范围内的煤场轮廓和表面各个测量点的三维坐标,形成包含所有采集点的三维数据文件,然后通过计算机的盘点软件建立数字地面模型(DTM),从而计算出整个煤场煤堆体积。初始站点的选择尤为重要,它确定了煤堆的程高。初始站点一般选择被盘煤堆的底面较低点,如果选择较高点,则煤堆底面被抬高,实测体积会偏小。如果煤堆底面不是水平的,而是一个斜面,则在计算体积时一定要选择“自动形成边界”的方式计算;否则将按照底面为水平面的方式来计算,这时假如初始站点位置选择较低点,则会被多算了一部分体积,造成测定结果偏高,反之偏低。仪器的仪高也是影响测定结果的一个因素,因为仪高影响了各测量点的三维坐标,在测定程序中应输入仪器的实测仪高,否则会影响测量准确度。煤堆表面形状的规则程度也是影响测量精确度的一个重要因素,煤堆表面的形状越规则,测量精确度越高,对一些不规则的煤堆,

例如有平台或大的凹坑，这些有特征的位置一定要测量到。手持便携式激光盘煤仪还存在一些缺点需改进，例如激光不能穿透烟雾、水雾等屏障，当发射出去的激光碰到烟雾、水雾时就被反射回来，出现测量距离偏短的测量点，因此遇到下雨或煤堆自燃时，盘点工作就无法顺利完成。

煤堆的堆积密度受到堆积时间、煤中全水分含量等多种因素的影响而发生改变。一般来说，堆积时间越长，煤堆受自身重力的作用，煤被压得越实，堆积密度不断增大，而且整个煤堆的堆积密度呈梯形分布，越靠煤堆底部的煤堆积密度越大。煤中全水分含量也是影响堆积密度的重要因素，全水分含量越高，堆积密度就越大。目前，堆积密度的测量方法是容器法，测量人员必须在煤堆上采集一些样品进行密度测定，采样过程中煤样被挖松，造成用于测定密度的样品与煤堆上的煤堆积情况不同，特别是一些已堆积时间很长的煤堆，测定的密度往往偏低。直接在煤堆上挖坑测定密度的方法，可以避免由于堆积状态不一致所造成的密度测量误差，具体操作方式：先在煤堆表面刨平，然后用铁铲等工具挖出一个长方体或正方体的坑，称出从长方体或正方体坑中挖出来的煤的质量，用尺子量出长方体或正方体坑的边长和高，并计算其体积，然后计算煤的堆积密度。煤在堆放过程中可能会挥发损失一部分水分或者由于雨淋而造成水分增加，因此存煤与入厂煤的全水分不一致。为了计算煤在堆放过程中的盈亏量，必须将存煤与入厂煤的质量换算为同一水分基准后方能进行计算。

第六章 煤质分析概述

煤质分析全面地讲是由采样—制样—分析化验三个环节构成的，其中采样至为关键。根据研究，在煤质分析总误差中，采样带来的误差为 80%，制样占 16%，则分析化验只占 4%。如果采样不好，则后面的分析试验即使再准确，其测定结果也不能代表被测煤的特性。因此，在煤质分析中还规定了严格的煤炭采样和煤样制备方法。

煤质分析（试验方法）可分为两大类：一类是煤的固有成分和固有特性分析试验方法，如煤的有机和无机元素（C、H、O、N、S、Si、Al、Fe、Ca 和 Mg 等）含量测定及煤的相对密度和发热量测定等；另一类是煤的非固有成分和特性分析试验方法，即在人为规定的条件下，使煤产生某种转化，然后测定转化生成物的量和特性，如煤中灰分、挥发分、腐殖酸产率测定及煤的结焦性和二氧化碳反应性试验等。

煤的固有成分和特性分析试验结果不随测定方法、测定条件而变化，即无论用什么方法，在什么条件下测定，都必须得到合乎客观实际的结果。换一句话说，只有得到合乎客观实际结果的方法才是正确的方法。如煤中硫的测定，就有经典的艾氏卡（化学）方法、高温燃烧中和法、高温燃烧碘量法以及高温燃烧库仑法，这些方法测出的结果都是一致的。

煤的非固有成分和特性分析试验通常又称为规范化方法，其试验结果是随试验方法或条件，如试验温度、时间、压力及测定程序而变化的。如煤中灰分测定，在 750℃ 下烧的灰与 815℃ 下烧的灰，其产率就不同；又如煤的挥发分产率测定，不仅在 800℃ 和 900℃ 下测定的结果不一致，甚至加热方式——骤然加热和逐渐加热得到的结果也不一致。因此，在这类分析试验中，欲得到正确、有可比性的结果，就必须严格、一丝不苟地遵守分析试验方法规定的操作条件和操作程序。

第一节 煤质分析试验项目及其代表符号

煤质分析试验项目很多，表 6-1 和表 6-2 为我国已制定了标准方法的项目。表中“符号”是指 1988 年 7 月 1 日起正式采用的符号，“原符号”是指到那时即将部分废除的符号。

表 6-1 煤质常规分析试验项目及其代表符号

项目名称	定义或摘要	符 号	原符号
工业分析	分析试样中水分、灰分、挥发分和固定碳测定	水分 M_{ad}	W^f
		灰分 A_{ad}	A^f
		挥发分 V_{ad}	V^f
		固定碳 FC	C_{GD}

续表

项目名称	定义或摘要	符 号	原符号
全水分	外在水分和内在水分的总和	M _t	W _Q
最高内在水分	在 100% 相对湿度下, 煤毛细管达到饱和吸水时的含量	MHC	W _{GZ}
发热量	单位质量煤完全燃烧时释放的热量	Q	Q
元素分析	煤中碳、氢、氮和氧的测定	碳 C 氢 H 氮 N 氧 O	
全硫	煤中硫酸盐硫、硫化铁硫和有机硫的总量	S _t	S _Q
形态硫	硫酸盐硫 硫化铁硫 有机硫	S _s S _p S _o	S _{LY} S _{LT} S _{YJ}
矿物质	煤中存在的无机物: 磷 砷 氟 氯 锗 镓	P As F Cl Ge Ga	P As F Cl Ge Ga
碳酸盐 二氧化碳	以碳酸盐形式存在的二氧化碳	CO ₂	(CO ₂) TS
灰成分	煤灰的主要组分, 包括: 二氧化硅 氧化铝 三氧化二铁 氧化钙 氧化镁 氧化铁 氧化钾 氧化钠 五氧化二磷	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaO MgO TiO ₂ K ₂ O Na ₂ O P ₂ O ₅	SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ CaO MgO TiO ₂ K ₂ O Na ₂ O P ₂ O ₅
胶质层指数	一种测定煤的结焦性的方法。在规定条件下对煤样进行单侧加热, 并测出以下指数: 胶质层最大厚度 最终收缩度	Y X	Y X
铝甌低温干馏	煤样置于铝甌中, 在规定条件下加热, 然后测定以下产物: 焦油产率 热解水 半焦产率	Tar Water CR	T W _{RJ} K
葛金低温干馏	煤样置于葛金干馏管中, 在规定条件下加热, 然后测定以下指数和产物: 葛金焦型 焦油产率 热解水 半焦产率	Tar Water CR	T W _{RJ} K

表 6-2 煤质其他分析试验项目及其代表符号

项目名称	定义或摘要	符 号	原符号
罗加指数	烟煤和标准无烟煤混合焦化, 然后用转鼓试验测定焦炭程度, 即测定烟煤对无烟煤的黏结能力	R. I	R. I
黏结指数	表征烟煤黏结性的指标测定原理和基本步骤与罗加指数相同, 但改变了无烟煤的黏度配比	G _{R.I}	G _{R.I}
坩埚自由膨胀序数	表征烟煤膨胀性和黏结性的指数, 煤样置于带盖坩埚中, 在规定的条件下加热, 将所得焦炭与编有序号的标准图形比较, 测出膨胀序数	GSN	FSI
奥亚膨胀度试验	测定煤的膨胀性和黏结性的方法。在规定的条件下对由煤压成的煤笔加热, 测出以下指标: 膨胀度 收缩度	b a	b a
可磨性	表征煤被粉碎难易程度的指数	HGI	K _{HG}
二氧化碳化学反应性	煤在规定的条件下将二氧化碳还原为一氧化碳的能力	a	A
结渣性	煤在气化或燃烧过程中灰渣软化熔融而结渣的性质	Clin	JZ
热稳定性	煤在规定的条件下受热后保持原来块度的性质	TS	Rw
煤灰熔融性	煤灰试块在规定的条件下加热, 根据其形态变化测定以下四个熔融温度: 变形温度 软化温度 半球温度 流动温度	DT ST HT FT	T1 T2 T3
真(相对)密度	20℃时, 煤的质量与同温度、同体积(不包括煤的所有孔隙)水的质量之比	TRD	d
视(相对)密度	20℃时, 煤的质量与同温度、同体积(包括煤的所有孔隙)水的质量之比	ARD	
透光率	在规定的条件下, 用硝酸和磷酸混合液处理煤所得溶液的透光率	P _M	P _M
腐殖酸产率	在规定的条件下用稀苛性碱溶液抽取煤所得的可溶物	HA	Hm
苯萃取物产率	在规定的条件下用苯抽提煤所得的可溶物	E _B	E _B

以上各项分析有的还要进一步划分, 如煤的发热量又分为高位发热量和低位发热量等, 为此采用相应英文名词的第一个字母或缩略字标在有关项目符号的右下角。目前煤质分析中涉及的项目细分符号如下:

f——外在或游离(原符号为 WZ);

inh——内在(原符号为 NZ);

O——有机(原符号为 YJ);

P——硫化铁(原符号为 LT);

S——硫酸盐 (原符号为 LY);

gr——高位 (原符号为 GW);

gr, V——定容高位;

net——低位 (原符号为 DW);

net, p——定压低位;

net, V——定容低位;

t——全 (原符号为 Q)。

例如: 煤的高位发热量表示为 Q_{gr} , 低位发热量表示为 Q_{net} 。

第二节 煤质分析的“基”及其换算

一、煤质分析的“基”及其符号

一般煤质分析都是用在实验室制得, 在大气温度和湿度下达到干燥状态 (通常称为空气干燥状态) 的分析煤样进行。但是, 在煤炭研究和实际利用中, 往往要求知道煤在原来状态 (如矿床储存状态、刚开采出来的状态、刚运到用户的状态和即将投入使用的状态)、干燥状态 (无水状态) 和纯煤状态 (无水、无矿物质状态) 下的组成及特性, 但这些状态下的煤不容易得到 (如无水、无矿物质煤), 或者不宜直接用来进行分析 (如原来状态的煤水分较大, 制样时水分易损失, 干燥状态的煤不易称准), 因此都要用空气干燥状态煤样的分析结果来换算。以上这些“状态”, 在分析结果换算中就称为“基”, 用相应的英文字头来表示。目前煤质分析换算所涉及的“基”及代表符号如下:

空气干燥基: ad (原符号为 f)。

干燥基: d (原符号为 g)。

收到基: ar (原符号为 y)。

干燥无灰基: daf (原符号为 r)。

干燥无矿物质基: dmmf (原符号为 j)。

在表示不同基的某一分析项目时, 将有关基的符号写在项目符号的右下角, 项目细分符号后面, 并用逗号分开。

例如:

分析基灰分—— A_{ad} (原符号为 A^f);

分析基全硫—— $S_{t,ad}$ (原符号为 S_Q^f);

收到基低位发热量—— $Q_{net,ar}$ (原符号为 Q_{CW}^y)。

二、“基”的换算

表 6-3 为各种基的相互换算公式。使用时, 将有关数值代入相应公式, 再乘以用已知基表示的某一分析值, 即可求得用所要求的基表示的分析值 (低位发热量换算例外)。

例如: 将空气干燥基全硫换算成收到基全硫, 即

$$S_{t,ar} = \frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}} S_{t,ad} \quad (6-1)$$

表 6-3

各种基的换算公式

要求基 已知基	分析基 ad	收到基 ar	干燥基 d	干燥无灰基 daf	干燥无矿物质基 dmmf
分析基 ad	1	$\frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ad} + A_{ad})}$	$\frac{100}{100 - (M_{ad} + MM_{ad})}$
收到基 ar	$\frac{100 - M_{ad}}{100 - M_{ar}}$	1	$\frac{100}{100 - M_{ar}}$	$\frac{100}{100 - (M_{ar} + A_{ar})}$	$\frac{100}{100 - (M_{ar} + MM_{ar})}$
干燥基 d	$\frac{100 - M_{ad}}{100}$	$\frac{100 - M_{ar}}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A_d}$	$\frac{100}{100 - MM_d}$
干燥无灰基 daf	$\frac{100 - (M_{ad} + A_{ad})}{100}$	$\frac{100 - (M_{ar} + A_{ar})}{100}$	$\frac{100 - A_d}{100}$	1	$\frac{100 - A_d}{100 - MM_d}$
干燥无矿物 质基 dmmf	$\frac{100 - (M_{ad} + MM_{ad})}{100}$	$\frac{100 - (M_{ar} + MM_{ar})}{100}$	$\frac{100 - MM_d}{100}$	$\frac{100 - MM_d}{100 - A_d}$	1

第三节 煤质分析的一般规定

一、煤样

分析煤样（以下简称煤样）一律按 GB 474—2008《煤样制备方法》制备。在制煤样时，若在室温下连续干燥 1h 后，试样质量变化不超过 0.1%，则为达到空气干燥状态。样品在空气中缓慢干燥可以达到空气干燥状态，也可以通过加热快速达到干燥状态，通常由于工作的需要会采用加热的方法。一般样品的干燥温度为 50℃，对于易氧化的褐煤，干燥温度采用 45℃，温度太高容易引起样品的氧化。“在室温条件下，样品在空气中 1h 内的质量变化不超过 0.1%”是判断是否达到空气干燥状态的标准，但是在室温条件下，样品在空气中 1h 内的质量变化小于 0.1% 是一个很缓慢的过程，往往不能满足快速出具报告的需要。为此，可以先让样品在 50℃ 的条件下达到 1h 内的质量变化不超过 0.1%，然后再在空气中冷却，这样样品空气干燥的效率更高些。

在常规的煤质分析项目中，水分是最容易发生变化项目，容易受到环境条件的影响。它与空气湿度存在着动态的交换，当空气湿度大时，样品水分增大，反之样品水分减小。由于各个分析项目之间有一定相关性，水分的变化影响了其他项目的分析结果，例如当煤中水分增大时，空气干燥基弹筒发热量降低，反之空气干燥基弹筒发热量升高，因此应保持各分析项目同步测定，否则水分如果发生明显变化，就会对分析结果产生严重影响。煤中水分变化表现为样品质量变化，在无法保证各分析项目同步测定时，只要保证分析项目的样品同步称量，样品质量被确定了，样品的水分变化造成的影响就消除了。为了防止空气中水分对样品的影响，煤样应装入严密的容器中，通常可用带有严密玻璃塞或塑料塞的广口玻璃瓶。每次称煤样后，应立即将瓶盖盖好，以免空气中的湿度影响煤样的水分含量。往往在煤炭贸易中，供需双方对分析结果有疑义，必须对样品进行再分析，此时样品的水分与原来的水分不一样，为了比较两次某一分析项目的分析结果，应同时分析空

气干燥基水分,然后再换算为同一水分基准或干燥基才能比较。不同实验室间的分析结果比较也是如此。

为了促进样品均匀性,提高测定结果准确度,称取煤样时,应先将其充分混匀,再行称取。

二、测定结果的处理

除特别要求外,每项分析试验应对同一煤样进行两次测定(通常称为重复测定),两次测值的差如不超过规定限定(同一化验室允许差为 T),则取其算术平均值作为测定结果;否则,应进行第三次测定,如三次测值的极差小于 $1.2T$,则取三次测值的算术平均值作为测定结果;否则需进行第四次测定,如四次测值的极差不大于 $1.3T$,则取四次测值的算术平均值作为测定结果,如极差小于 $1.3T$ 而其中三个测值的极差不大于 $1.2T$,则可取此三个测值的算术平均值作为测定结果。如上述条件均未达到,则应舍弃全部测定结果,并检查仪器和操作,然后重新进行测定。

三、结果计算中数据修约规则

凡末位有效数字后边的第一位数字大于5,则在其前一位上增加1,小于5则弃去;凡末位有效数字后边的第一位数等于5,而5后面的数字并非全部为零,则在5前一位上增加1;5后面的数字全部为零时,如5前面一位为奇数,则在5前一位上增加,如前面一位为偶数(包括零),则将5舍去。所拟舍弃的数字若为两位以上数字时,不得连续进行多次修约,应根据所拟舍弃数字中左边第一个数字的大小,按上述规定一次修约出结果。

四、分析结果精密度

分析试验方法的精密度,用重复性(同一化验室的允许差)和再现性(不同化验室的允许差)来表示。

(1) 重复性(同一化验室的允许差)是指在同一化验室中,由同一操作者,用同一台仪器,对同一分析煤样,于短期内所作的重复测定,所得结果间的差值(在95%概率下)临界值。

(2) 再现性临界差(不同化验室的允许差)是指在不同化验室中,对从煤样缩制最后阶段的同一煤样中分取出来的具有代表性的部分所作的重复测定,所得结果的平均值间的差值(在95%概率下)临界值。

第四节 煤质分析中溶液的浓度表示方法

所谓溶液的浓度就是一定量的溶液中所含溶质的量。以往表示浓度的方法很多,有克分子浓度、当量浓度、质量百分浓度和体积比浓度等,现在根据国际单位制(SI)和我国法定计量单位的规定,对溶液浓度的表示方法有了新的变化,这里做一介绍。

(1) 物质的量浓度,单位体积溶液中所含溶质的物质的量,单位为摩尔每升,符号为 mol/L 。

物质的量的国际单位制基本单位是摩尔,其定义为:摩尔是一系统的物质的量,该系

统中所包含的基本单元数与 0.012kg 的碳-12 的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

例如:

$c(\text{NaOH})=1\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单位是氢氧化钠分子,其摩尔质量为 40.0g/mol,溶液的浓度为 1mol/L。

$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)=3\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单位是 $\frac{1}{2}$ 个硫酸分子,其摩尔质量为 49.0g/mol,溶液的浓度为 3mol/L。

$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.5\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单位是硫酸分子,其摩尔质量为 98.0g/mol,溶液的浓度为 1.5mol/L。

$c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.1\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单位是 $\frac{1}{5}$ 个高锰酸钾分子,其摩尔质量为 31.6g/mol,溶液的浓度为 0.1mol/L。

$c\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right)=1\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单位是 $\frac{1}{2}$ 个钙离子,其摩尔质量为 20.04g/mol,溶液的浓度为 1mol/L。

(2) 如溶液浓度以量纲上不同的单位质量和体积表示,则浓度应以克每升或以其适当分倍数表示,如 mg/mL。

(3) 如果一试剂与另一试剂(或水)以体积比或质量比相混合,则以 V_1+V_2 表示,如 1+4 的硫酸是指 1 体积相对密度为 1.84 的硫酸与 4 体积水混合后的硫酸溶液;又如碳酸钠+氧化镁=1+2 的艾氏剂是指 1 份质量的碳酸钠与 2 份质量的氧化镁混合而成的艾氏剂。

(4) 凡以水作溶剂的溶液称为水溶液,一般简称溶液,以其他液体为溶剂的溶液,则在其前面冠以溶剂的名称,如以乙醇(或苯)为溶剂的溶液称为乙醇(或苯)溶液。

第七章 商品煤采样

我们不可能把成千上万吨的一批煤全部拿出来进行分析化验，只能从中抽取几百公斤的煤样，再经过破碎、缩分，得到几百克或几公斤的样品，然后从中取出几十毫克到上百克煤样进行煤质分析化验。从大量煤炭中抽取出来一小部分具有代表性的煤样的过程称为采样。所谓具有代表性，是指抽取出来的煤样质量可代表这一批量煤的平均质量。

在实际生产中，根据不同的要求和目的，要采取不同种类的煤样。例如：在煤田地质勘探工作中要采取煤芯煤样，以初步了解煤的性质；采煤时，要在采煤工作面或掘进工作面中采取煤层煤样，以便比较全面地掌握该层煤的性质；如果要了解供给用户煤炭的平均质量，就要采取商品煤样；在煤矿正常生产的条件下，要从一个煤层（工作面）采取生产煤样，以便了解该工作面煤层的物理、化学性质和工艺（气化、焦化、动力和液化等）特性。本章仅对商品煤样的采取作简要的介绍。

煤炭是粒度和化学组成都极不均一的混合物，而且一批量商品煤的数量又比较大（成千上万吨），要从中抽取几百公斤，质量上要尽可能接近全部煤量平均质量的商品煤样是比较困难的。在商品煤样的采样、制样和分析化验三个环节中，制样引起的误差约占整个采制化误差的16%，分析化验的误差占4%，而采样引起的误差往往约占整个采制化误差的80%。可见在检查商品煤质量时，采样是多么关键的一环。如果从一批量煤采得的商品煤样不能代表这一批量煤的平均质量（取抽出的煤样没有代表性），则无论随后的制样和分析化验如何准确，都将毫无意义，甚至可能导致得出错误的结论。采样工作一个突出的特点是：不正确的采样事后很难觉察和检查，又无法补救。为了做好采样工作，既要有适合我国国情、切合实际、具有科学根据的商品煤采样方法，又要有懂得采样理论、有丰富的实践经验以及能忠实执行采样标准的工作人员。

煤炭是粒度组成和化学组成十分不均匀的混合物，它的数量又极大，因此要采取一个有代表性商品煤样的唯一方法是在一批量煤的不同部位，分别采取一些样品（子样）并合并成一个总样，而且取样部位越多，总样的代表性就越好。可以想象，在煤炭流动中（皮带），采取若干个子样合并成一个总样比从运输工具顶部（火车），煤炭处于静止状态时采得的总样代表性要好得多。但基于我国商品煤的贮存、发运和结算方式的不同，过去大多数商品煤样都是在运输工具顶部采得的。

一、商品煤采样方案设计

由于煤炭存在较明显的不均匀性，2008年以前国标规定的采样方法已经很难保证采到具有代表性的样品，因此国标《商品煤样人工采取方法》在修订过程中，对不同地点的商品煤采样方法，特别是对火车、汽车等运输工具上的采样方法作了较大的修改，新国标在具体操作上更为严密，有效杜绝在商品贸易中的弄虚作假行为，减少贸易纠纷。以下从几个方面介绍新、旧标准的异同点。

1. 采样精密度

在所有的采样、制样、化验方法中,误差总是存在的,因而用这些方法得到任一指定参数的结果也将偏离这一参数的真值。由于不能确切了解“真值”,因此单个结果相对于真值的绝对偏离是不可测定的,只能对同一采样单元的一系列测定结果的彼此符合程度进行估算,这一系列测定结果与一个可以接受的参比值的偏离程度就是偏离。对同一采样单元的一系列测定结果的符合程度就是采样精密度,通俗地说是指同一次采、制、化过程检测结果之间的允许偏差,也可以说是同一次采、制、化过程测定结果的重复性。如果所使用的采样方法是无系统误差的采样方法,精密度高就是准确度高,这两个术语在这里的意思一样。采样精密度与煤的变异性(初级采样方差、采样单元方差)、制样化验方差、采样单元数、子样数、子样量有关,单次测定结果的精密度用2倍的总体标准差表示,即

$$P = 2S = 2\sqrt{V_{\text{SPT}}} \quad (7-1)$$

式中 P ——采样精密度;

S ——样品总体标准差的估算值;

V_{SPT} ——重复样品的总方差。

对于单个总样, V_{SPT} 的计算公式为

$$V_{\text{SPT}} = \frac{V_1}{n} + V_{\text{PT}} \quad (7-2)$$

式中 V_{SPT} ——总样的总方差;

$\frac{V_1}{n}$ ——总样的采样方差;

V_{PT} ——总样的制化方差;

n ——总样中的子样数目。

在连续采样的方式下,将一批煤分成 m 个采样单元,此时 V_{SPT} 由式 (7-3) 给出,即

$$V_{\text{SPT}} = \frac{V_1}{m} + \frac{V_{\text{PT}}}{m} \quad (7-3)$$

在间断采样的方式下,将一批煤分成 m 个采样单元,此时只有 u 个单元被化验,而各单元之间的均值又有差异,这样就必须增加采样单元方差,于是 V_{SPT} 由式 (7-4) 给出,即

$$V_{\text{SPT}} = \frac{V_1}{m} + \frac{V_{\text{PT}}}{u} + \left(1 - \frac{m}{u}\right) \frac{V_m}{u} \quad (7-4)$$

如果一批量煤的质量是绝对均匀的,那么就不存在采样的问题,也没有必要达到一定采样精密度的要求,只要随意取一些煤进行分析化验,就会得到能充分代表该批量煤质量的测定结果。但实际上煤炭是在组成和精度方面极不均匀的物质,在煤炭的开采和装运过程中又会增加许多不均匀的因素,如从煤仓往火车中装煤时,大块煤会集中到车体两边,小块煤则落到中心附近,质量大的煤层集中在下部,质量轻的则集中在上部。另外装运时煤炭还会破碎,有些容易破碎,有些比较坚固而没有破碎,导致小块煤和大块煤有不同的灰分等。因此,要求在大量、均匀的煤炭中,正确地采取少量煤样以代表一批煤质量的真值几乎是不可能的,只能是采得煤样的质量在允许误差范围内的代表这批煤的近似质量。这个允许误差就是采样标准中所规定的采样精密度,具体数值可见表 7-1。所以也可以这



样说,采取商品煤样的目的,在于获得具有一定代表性的总样(由若干个子样组成),此总样的全水,灰分等的测定值和这批煤相应指标真值的差就是采样精密度或称采样误差,它实际上是采、制、化误差的总和。

表 7-1 采样精密度 (%)

煤炭品种	原煤、筛选煤		精煤	其他洗煤
	$A_d \leq 20$	$A_d > 20$		
采样精密度	$\pm \frac{1}{10} A_d$, 但不小于 ± 1 (绝对值)	± 2 (绝对值)	± 1 (绝对值)	± 1.5 (绝对值)

从表 7-1 可见,对灰分真值为 25% 的原煤(灰分大于 20% 时,标准规定的采样精密度为 $\pm 2\%$),单独一次采样所得总样的灰分值有 95% 的机会会落在 23.0%~27.0% 之间,也就是说总样与批煤灰分真值差是 2%,当然这里并没有供需双方灰分结果可以相差 4% 的概念。

对于灰分小于 20% 的一批量原煤,如灰分为 18%,则采样精密度为 $\pm 1.8\%$;如灰分为 12%,则采样精密度为 $\pm 1.2\%$;对灰分为 5% 的原煤,如采样精密度按灰分的 $\pm \frac{1}{10}$ 来计算,则应是 $\pm 0.5\%$,就会出现原煤采样精密度高于洗精煤的现象。为此,对灰分小于 20% 的原煤,其采样精密度定为灰分的 $\pm \frac{1}{10}$,但不应小于 $\pm 1\%$ 。

2. 采样单元数及子样数

火车、汽车、驳船等小型的运输工具以 1000t 煤作为一个基本的分析化验单位,对于轮船等大批量的载煤以 5000t 煤作为一个基本的分析化验单位,这是在参照国际采样标准的有关条款后作出的修改。子样数是采样方案设计的一个重要参数,基本采样单元应采集的最少子样数见表 7-2。

表 7-2 基本采样单元最少子样数 (个)

煤炭品种	灰分范围 A_d	采样地点				
		煤流	火车	汽车	煤堆	船舶
原煤、筛选煤	$> 20\%$	60	60	60	60	60
	$\leq 20\%$	30	60	60	60	60
精煤	—	15	20	20	20	20
其他洗煤	—	20	20	20	20	20

当分析化验单位来煤量少于基本的分析化验单位时,子样数按比例递减,但不能少于表 7-3 规定的子样数。

表 7-3 采样单元煤量少于基本采样单元煤量时的最少子样数 (个)

煤炭品种	灰分范围 A_d	采样地点				
		煤流	火车	汽车	煤堆	船舶
原煤、筛选煤	$> 20\%$	18	18	30	30	30
	$\leq 20\%$	10	18	18	30	30
精煤	—	10	10	10	10	10
其他洗煤(包括粒度大于 100mm 的块煤)	—	10	10	10	10	10

煤量超过基本采样单元煤量时,子样数目由实际发运量(出口煤按交货比量或一天实际发运量)的多少,根据下列公式计算确定,即

$$m = \sqrt{\frac{M}{M_0}} \quad (7-5)$$

$$n = N \sqrt{\frac{M}{M_0}} \quad (7-6)$$

式中 m ——采样单元数,个;

n ——实际应采子样数目,个;

N ——采样表 7-2 所规定的子样数目,个;

M_0 ——基本采样单元煤量, t;

M ——实际发运量, t。

以上是基本采样方案所规定的采样单元数和最少子样数。当采样精密度采用灰分以外的特征参数或者所要求的精密度小于表 7-1 所规定的精密度要求时,必须建立专用采样方案。在初级子样方差 V_1 、采样单元方差 V_m 、制样和化验方差 V_{PT} 等已知,并且连续采样的情况下,采样单元应采的最少子样数见式 (7-7),即

$$n = \frac{4V_1}{mP_L^2 - 4V_{PT}} \quad (7-7)$$

式中 V_1 ——初级子样方差;

V_{PT} ——制样和化验方差;

P_L ——采样精密度;

m ——采样单元数,见式 (7-5)。

如果 n 的计算值为无穷大或负数,说明制样和化验方差偏大,已设定的 m 值达不到要求的精密度,应调整 m 值,直到 n 的计算值合适为止。

当以大于基本采样单元煤量 (1000t 或 5000t) 的一批煤作为一个采样单元时,按式 (7-8) 计算子样数,即

$$n = \frac{4V_1}{mP_L^2 - 4V_{PT}} \sqrt{\frac{M}{M_0}} \quad (7-8)$$

当以小于基本采样单元煤量 (1000t 或 5000t) 的一批煤作为一个采样单元时,子样数可按比例递减,但各子样合并后的总样质量不能少于表 7-4 规定的最少总样质量,且子样数不能少于 10 个。

表 7-4 一般煤样总样、全水分总样/缩分后总样最小质量

标称最大粒度 (mm)	一般煤样、共用 煤样(kg)	全水分煤样 (kg)	标称最大粒度 (mm)	一般煤样、共用 煤样(kg)	全水分煤样 (kg)
150	2600	500	13	15	3
100	1025	190	6	3.75	1.25
80	565	105	3	0.7	0.65
50	170*	35	1.0	0.10	—
25	40	8			

* 标称粒度为 50mm 的精煤,一般煤样、共用煤样的总样最小质量为 60kg。

在间断采样的情况下,必须考虑采样单元方差 V_m , 此时采样单元应采的最少子样数计算见式 (7-9), 即

$$n = \frac{4V_1}{uP_L^2 - 4\left(1 - \frac{u}{m}\right)V_m - 4V_{PT}} \quad (7-9)$$

式中 V_1 ——初级子样方差;

V_m ——采样单元方差;

V_{PT} ——制样和化验方差;

P_L ——采样精密度;

m ——采样单元数;

u ——实际采取的单元数。

如果 n 的计算值为无穷大或负数,说明制样和化验方差偏大,已设定的 u 值达不到要求的精密度,可重复设定一个较大的 u 值,直到 n 的计算值合适为止。当 n 的计算值小于 10 时,则取 $n=10$ 。

在初级子样方差 V_1 、采样单元方差 V_m 、制样和化验方差 V_{PT} 等未知的情况下,可设定 $V_1=20$ 、 $V_m=5$ 、 $V_{PT}=0.2$, 计算出采样单元的子样数,再对采样精密度进行核对,如果采样精密度达到要求,则 n 的计算值可靠,否则重新调整 m 、 u 值直到合适为止。

由此可见,采样单元子样数与煤的变异性(初级子样方差 V_1 、采样单元方差 V_m 、制样和化验方差 V_{PT})密切相关。煤的变异性可以通过以下试验来确定。

(1) 初级子样方差 V_1 的确定:在同一批煤或同一煤源的几批煤中,分别取至少 50 个子样,分别制样和化验,化验项目为灰分和水分,然后换算为干燥基灰分,根据式(7-10)计算初级子样方差 V_1 , 即

$$V_1 = \frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right] - V_{PT} \quad (7-10)$$

式中 n ——所采的子样数;

x_i ——各个子样的干燥基灰分值;

V_{PT} ——制样和化验方差。

(2) 采样单元方差 V_m 的确定:在同一批煤或同一煤源的几批煤的至少 20 个单元中,各取一个总样,将每个总样分别制样和化验,化验项目为灰分和水分,然后换算为干燥基灰分,根据式(7-11)计算初级子样方差 V_m , 即

$$V_m = \frac{1}{n-1} \left[\sum x_m^2 - \frac{(\sum x_m)^2}{m} \right] - V_{PT} \quad (7-11)$$

式中 m ——所采的单元数;

x_m ——各个总样的干燥基灰分值;

V_{PT} ——制样和化验方差。

(3) 制样和化验方差 V_{PT} 的确定:可以采用以下两个方法进行确定。

1) 对同一批煤或同一煤源的几批煤至少取 20 个分样,每个分样在缩分的第一阶段缩制出成两个试样,分别制成分析样品,并化验出干燥基灰分,由式(7-12)计算出制样和化验方差 V_{PT} , 即

$$V_{PT} = \frac{\sum d_i^2}{2n_p} \quad (7-12)$$

式中 d_i ——试样对的干燥基灰分测定值之差；

n_p ——试样对数。

2) 将一个或多个总样缩制成至少 20 个试样，分别制成分析样品，并化验出干燥基灰分，由式 (7-13) 计算出制样和化验方差 V_{PT} ，即

$$V_{PT} = \frac{1}{j-1} \left[\sum x_j^2 - \frac{(\sum x_j)^2}{j} \right] \quad (7-13)$$

式中 j ——试样数目；

x_j ——各试样的干燥基灰分值。

3. 试样的质量

(1) 不同粒度的煤总样最小质量。总样的质量也是影响采样精密度的一个重要因素，如果实际采集总样的质量达不到表 7-4 规定的最小总样质量要求，将严重影响采样的代表性。假如按式 (7-14) 计算出来的最小子样质量以及由表 7-2 或表 7-3 给出的最少子样数采集的所有子样组成的总样质量仍达不到表 7-4 规定的最小总样质量要求，则应通过增加子样数和子样质量使总样质量达到要求。

粒度分析总样最小质量见表 7-5。

表 7-5 粒度分析总样最小质量

标称最大粒度 (mm)	精密密度为 1% 的质量 (kg)	精密密度为 2% 的质量 (kg)	标称最大粒度 (mm)	精密密度为 1% 的质量 (kg)	精密密度为 2% 的质量 (kg)
150	6750	1700	25	36	9
100	2125	570	13	5	1.25
80	1070	275	6	0.65	0.25
50	280	70	3	0.25	0.25

(2) 子样的最小质量。子样的最小质量按式 (7-14) 计算，但不能少于 0.5kg。

$$m_a = 0.06d \quad (7-14)$$

式中 m_a ——子样的最小质量，kg；

d ——被采样品的标称最大粒度，mm。

表 7-6 给出了部分粒度的子样最小质量。

表 7-6 部分粒度的子样最小质量

标称最大粒度 (mm)	子样最小质量 (kg)	标称最大粒度 (mm)	子样最小质量 (kg)
100	6.0	13	0.8
50	3.0	≤5	0.5
25	1.5		

(3) 子样的平均质量。当按式 (7-14) 计算出来的最小子样质量以及由表 7-2 或表 7-3 给出的最少子样数采集的所有子样组成的总样质量仍达不到表 7-4 规定的最小总样质量

要求,此时应将子样的质量增加到按式(7-15)计算出来的质量,即

$$\bar{m} = \frac{m_g}{n} \quad (7-15)$$

式中 \bar{m} ——子样的平均质量, kg;

n ——子样的数目, 个;

m_g ——总样的最小质量, kg。

4. 采样方法

(1) 移动煤流的采样方法。在移动煤流中采样时,可以在落流处或者皮带上的煤流中采取,从安全的角度出发,不推荐在皮带上的煤流中采样,一般采用皮带端部落流采样,但当煤流量超过 400t/h 时也不适宜人工采样。采样方式有时间基、质量基和分层随机采样三种。时间基采样是按一定的时间间隔在煤流中采取一个子样;质量基采样是按一定的质量间隔在煤流中采取一个子样;分层随机采样是在质量基采样和时间基采样划分的间隔内随机采取一个子样。从操作简便和经济的角度来说,时间基采样最优。为了保证子样的代表性,应尽量截取煤流某一个截面的煤作为一个子样,子样不能充满采样器或溢出。

落流采样是在传输皮带传输点下落的煤流中采取,采样时要求以恒定且小于 0.6m/s 的速度横向切向煤流。用于落流采样的采样器外部形状见图 7-1 及图 7-2 所示的采样斗和人工切割斗,采样人员手持采样斗横切煤流,接收落下的煤样,而人工切割斗则安装在横梁上,通过前后移动或左右移动横切煤流,接收落下的煤样。

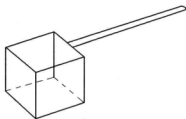


图 7-1 采样斗外部形状示意图

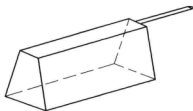


图 7-2 人工切割斗外部形状示意图

在煤流中系统采样时,初级子样应均匀地分布在整个采样单元中,子样按预设的时间间隔或质量间隔采样,时间间隔或质量间隔计算见式(7-16)或式(7-17),即

$$\Delta t \leq \frac{60m_{al}}{Gn} \quad (7-16)$$

$$\Delta m \leq \frac{m_{al}}{n} \quad (7-17)$$

式中 m_{al} ——采样单元的煤量, t;

G ——煤的最大流量, t/h;

n ——总样的最少子样数, 个。

除了第一个子样在第一个时间间隔中随机采取外,其他子样均按相同的时间或质量间隔采样。如果预设的子样数已采完,而煤流尚未流完,则仍按相同的时间或质量间隔采样,直到煤流流完为止。在整个采样过程中,要求采样器横过煤流的速度恒定,子样质量

大于式(7-14)的计算值。

煤流中的系统采样是生产最常用的采样方法,要求样品从流速和负荷均匀的煤流中采取,避免煤流的负荷和品质变化周期与采样周期重合,否则容易引起采样偏差。如果煤流的负荷和品质变化不均匀,则必须采用分层随机采样。与系统采样不同的是,分层随机采样不是以相同的时间和质量间隔采样,而是在预先划分的时间和质量间隔内随机采样。分层随机采样的子样分布按时间基和质量基两种方式进行叙述。

时间基分层随机采样先按式(7-16)计算出时间间隔,然后将每一个时间间隔从0到该时间间隔结束的时间划分成若干个时间段,接着用抽签或其他方法决定每个时间间隔内的时间段,到此时间数时采取样品。

质量基分层随机采样先按式(7-17)计算出质量间隔,然后将每一个质量间隔从0到该质量间隔结束的时间划分成若干个质量段,接着用抽签或其他方法决定每个质量间隔内的质量段,到此质量数时采取样品。

(2) 静止煤采样方法。所谓静止煤,是指除了移动煤流之外所有静止状态的煤,包括火车、汽车、驳船来煤以及煤堆等。静止煤采样首选在装/卸煤过程采样,如果条件不允许,可对静止煤直接采样。静止煤的采样方式主要有两种,即全深度采样和深度分层采样。全深度采样是指在采样点将静止煤从顶部到底部的整个煤柱采出来作为一个子样,深度分层采样是指在采样点将静止煤从顶部到底部分成上、中、下三层来采,可以只采一、二层或者三层均采作为一个子样。通过这两种方式可以将不同层次、不同品质的煤采到,避免由于不同品质的煤分层装载带来的采样偏差。如果能够保证煤质均匀,并且没有按不

同品质的煤分层装载,则可在静止煤顶部采样。全深度采样或者深度分层采样采用的采样工具通常为探管或钻取器(见图7-3~图7-5),钻取样品时要求不要有意将大颗粒的煤推开。

子样点分布方式根据不同运输工具或煤堆分别进行叙述,以下是这几个采样地点的子样点分布方式:

1) 火车采样。子样分配到各个车厢的方法:当要求的子样数不多于车厢数时,要求每个车厢采一个子样;当要求的子样数多于车厢数时,每个车厢应采的子样数为总子样数除以车厢数,如有余数,则将余数子样分布于整个采样单元。分配余数子样的车厢可采用系统法或随机方法选择。系统法分配余数子样是指有规律地分布余数子样,例如每隔一个车厢

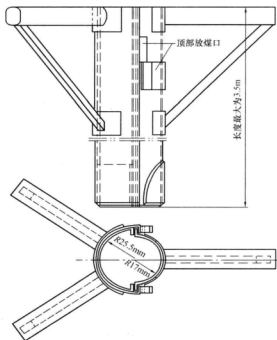


图7-3 圆形探管外部形状示意图

增加一个子样；而随机方法分配余数子样是指采用抽签的方法来决定余数子样分布到哪一个车厢。随机方法分配余数子样的具体做法：制作与车厢数相同的牌子并编号，与车厢对应，将编好号的牌子放到一个袋子里，决定第一个余数子样分配在哪个车厢时，从袋子里取出一个牌子，此时牌子上对应号码的车

厢增加一个子样，然后将取出的牌子放到另一个袋子，继续用同样的方法决定第二个余数子样，依此类推，一直到所有车厢被选择完为止。若还有余数子样未决定，则从另外的袋子中抽出牌子，决定剩余的子样分配到哪个车厢，依此类推，一直到所有余数子样都被决定。

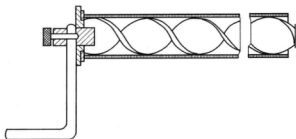


图 7-4 手工螺旋钻外部形状示意图

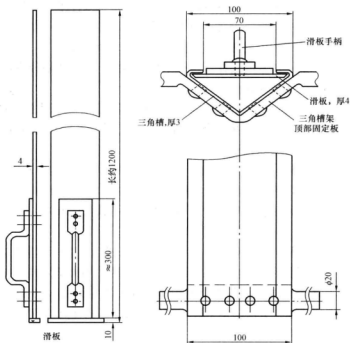


图 7-5 三角槽探管外部形状及尺寸示意图（单位：mm）

子样车厢上位置的选择：子样在每个车厢上位置的选择逐个车厢不同，为了使车厢每个位置的煤均有机会被采到，常用的方法也是系统法和随机方法。

a. 系统法：如图 7-6 所示，将车厢分成若干个边长为 1~2m 的小方块并编号，如果一个车厢应采的子样数在两个以上，则应将相继数量与应采子样数相同的号编成一组并编号。例如：一个车厢取 3 个子样，则将 1、2、3 编成一组，4、5、6 编成一组，依此类推；先用随机的方法决定第一个车厢的采样点位置或组位置，然后顺着与其相继的点或组

1	4	7	10	13	16
2	5	8	11	14	17
3	6	9	12	15	18

图 7-6 火车子样分布示意图

数字顺序,在后继车厢依次轮流采取子样。

b. 随机方法:将编好号的牌子(包括采样点和组编号)放到一个袋子里,决定第一个车厢采样点或组位置时,从袋子里取出一个牌子,此时在牌子上对应的号码位置或组位置采取子样,然后将取出的牌子放

到另一个袋子里,继续用同样的方法决定第二个车厢采样点位置或组位置,依此类推,决定其他车厢采样点或组位置。如果牌子被抽完,则从另一个袋子里抽出牌子,决定剩下车厢的采样位置,之后将抽出的牌子又放回原来的袋子中,用同样的方法决定所有车厢的采样位置。

2) 汽车采样。子样分配到各个车厢的方法:对于载重量超过 20t 的汽车,子样在各个车厢的分配方法与火车一致;对于载重量小于 20t 的汽车,当要求的子样数等于车厢数时,每个车厢取一个子样;当要求的子样数多于车厢数时,每个车厢应采的子样数为总子样数除以车厢数,如有余数,则将余数子样分布于整个采样单元,分配余数子样的车厢可采用系统法或随机方法选择;当要求的子样数少于车厢数时,可以将整个采样单元分成若干段,然后用系统法或随机方法从每一段取一个或多个子样。

子样在汽车车厢上位置的选择:与火车采样相同,将车厢划分为若干个小方块,然后用系统法或随机方法决定采样位置。

3) 船运煤采样。从采样的代表性和安全的角度出发,对于大批量的船运煤(万吨轮)不推荐直接从船舱采样,而是在装船/卸船的煤流上采样或小型运输工具上采样;而小型的船运煤(如驳船)可参照火车采样方法进行采样。

4) 煤堆采样。煤堆采样应在堆堆、卸堆或迁移煤堆的过程中,以下列方式采取子样:在输送皮带的煤流上、堆/卸煤的各层新工作面、斗式卸煤机刚卸的煤上或刚卸还未与主堆合并的小煤堆上。必须在大煤堆上采样(高度不能超过 2m),可参照小煤堆的采样方法,但是可能存在较大偏倚,精密度也较差。

新卸小煤堆的采样方法:根据小煤堆的质量由式(7-13)计算出应采的最少子样数,然后根据小煤堆的形状和大小将小煤堆划分为若干区,用火车采样的方法将总子样数分配到各个区,再将各个区划分为若干个面积相等的小块并编号(煤堆底部的小块应距地面 0.5m),用系统法或随机方法决定采样区和每个采样区采样点位置,之后从每个采样点采一个全深度或深度分层样品。

5. 过去沿用采样方法存在的弊端

(1) 火车来煤过去沿用的采样方法是在车厢顶部表面采样,人工挖坑 0.4m 后,采取一个子样,子样量不少于 $0.04d$ (d 为最标称粒度)。对于炼焦用精煤、其他洗煤及精度大于 100mm 的块煤,无论车皮容量大小,均按图 7-7 所示,沿斜线方向在 1、2、3、4、5 位置上按 5 点循环采取 1 个子样,1、5 点距车角 1m,其余 3 点均匀分布在 1、5 点之间;对于原煤、筛选煤,无论车皮容量大小,均按图 7-8 所示,沿斜线方向采取 3 个子样,1、3 点距车角 1m,2 点位于 1、3 点中间。当火车煤量少于 300t 时,子样数目原煤不得少于 18 个,洗煤不得少于 6 个。



图 7-7 洗煤采样点布置图



图 7-8 原煤采样点布置图

当火车煤量少于 300t (少于 6 个车皮) 时, 子样数目原煤不得少于 18 个, 洗煤不得少于 6 个, 子样点的布置见图 7-9 及图 7-10。

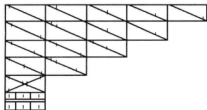


图 7-9 火车装原煤不足 300t 时的子样点布置

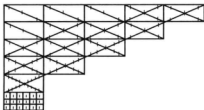


图 7-10 洗选煤在 300t 以下的子样布置图

(2) 汽车顶部采样过去沿用的方法是按原煤按照小车 (15t 以下)、中车 (15t 至 30t)、大车 (30t 以上) 分类, 每车各采 1、2、3 个子样 (对应小车、中车、大车), 按 3 点循环方式采样, 1、3 点距离车角分别为 0.5、0.8、1.0m, 第 2 点为对角线中心点, 见图 7-11; 而对于洗煤、精煤, 按 3 点循环方式采 1 个子样, 6 车皮以下要求子样不少于 6 个, 子样点布置见图 7-12。

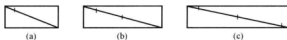


图 7-11 不同载量原煤的子样点布置

(3) 轮船上的人工采样过去沿用的方法是船舱内采样, 采样时将船舱分成 2~3 层 (每 3~4m 为一层), 子样均匀地分布在各层表面, 图 7-13 为分 3 层采样的例子。

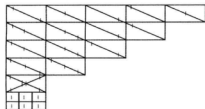


图 7-12 汽车在 300t 以下的子样布置图

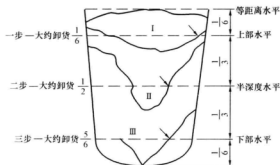


图 7-13 船舱分 3 层采样示意图

(4) 煤堆采样过去沿用的方法是在煤堆表面采样, 根据煤堆的形状和子样数目, 将子样均匀分布在煤堆的顶、腰、底 (距地面 0.5m) 上, 采样时, 除去 0.2m 表面层后再采样。

(5) 静止煤采样过去沿用的方法,其最大的缺点是无法保证整一批煤的每一部分都能采到,因此采样代表性大打折扣,如果来煤采用分层堆放的方式,就会造成非常严重的采样偏倚。以火车采样为例,如果在火车上煤炭按质量分层堆放,那么在火车顶部采到的样品与整批来煤的平均质量将存在极大的偏倚。全深度或深度分层采样的方式是目前解决按质量分层堆放所带来采样问题的最佳方法,同时在子样点的布置上增加布点的随机性,也可减少在堆放方式上的作假几率。

二、煤的最大标称粒度

对煤的最大标称粒度的定义:按《煤炭筛分试验方法》规定的筛子进行过筛,筛上物含量接近5%,但不大于5%的筛孔尺寸就称为该种煤的最大标称粒度。以下举例说明这个定义。

例如:筛分试验结果如下:

筛孔尺寸 (mm)	>150	100	50	25	<25
筛上物含量 (%)	1	2	3	5.4	88.6

因为孔径为50mm的筛子其筛上物的含量是6%,按煤的标称最大粒度定义,此种煤的标称最大粒度应为100mm。

三、各个国家子样质量的规定和大块煤的补充煤样

要达到规定的采样精密度,首先必须按采样标准规定的子样数目(或按核对后的子样数目)采样,其次每个子样的质量也必须达到标准所规定的要求。如果子样质量不足,即使保证了子样数目,也不一定能达到规定的采样精密度。但子样质量超过太多也无必要,因为子样质量超过一定值后,如再增加也不会带来提高采样精密度的效果,反而给以后的(人工)制样带来不少困难,并有增加制样误差的可能性。

各国的采样标准都是根据煤炭上限的粒度来规定子样质量的,国际采样标准提出了一个子样质量的计算公式,即 $p=0.06D$,式中 D 为某一批煤的上限粒度, p 为子样质量(kg)。但世界几个主要工业国家的采样标准中,子样质量都没有达到 $0.06D$ 的要求,见表7-7。

表 7-7 子 样 质 量 (kg)

最大粒度 (mm)	<25	<50	<75	<100	>100
国 别					
中国	1	2		4	5
西德	0.8	1.6	2.5	4	4
英国	0.8	2	3	5	5
日本	0.25	1.2	3	5	11
法国	1.25	2.5	—	5	6.25
美国	1	3	—	—	7
苏联	1.5	2.5	—	5	5~12

从表7-7中可知,我国采样标准中规定的子样最小质量与其他国家的大致相等,所以按采样标准中规定的子样质量和子样数目采样,能期望达到指定的采样精密度。另外,世界上一些国家的采样标准中对采样的粒度上限有所规定,如日本为<150mm,美国为

<130mm, 苏联为<300mm, 以及国际采样标准规定的 120mm, 其他如西德、英国则没有采样上限粒度的规定。我国采样标准仅对人工在运输工具顶部采样时, 作了上限粒度不超过 150mm 的规定, 使用的尖铲宽度为 250mm, 是根据最大粒度 100mm 乘以 2.5 确定的。如果粒度大于 150mm 的煤块比例超过 5%, 则在运输工具上人工采样时, 不再采取粒度大于 150mm 的煤块, 但该种商品煤的灰分按下式计算, 即

$$A_d = \frac{A_{d,1} + A_{d,2}(100 - p)}{100} \quad (7-18)$$

式中 A_d ——商品煤的实际报出灰分, %;

$A_{d,1}$ ——粒度大于 150mm 的煤块灰分, %;

p ——粒度大于 150mm 煤块所占的比例, %;

$A_{d,2}$ ——粒度小于 150mm 的煤块灰分, %。

显然这种方法要比以往的补采包含 150mm 粒度煤块的补充煤样或遇到就采等方法更为方便与合理。当然, 在粒度大于 150mm 的煤块不超过 5% 时, 就应该执行碰到什么采什么的原则; 当粒度大于 150mm 的煤块超过 5% 时, 全水分也可仿照灰分加权平均的公式计算。

在我国采样标准中, 没有对煤流采样和运输工具顶部机械化采样时的上限粒度作出规定, 例如为保证采到粒度大于 150mm 的煤块 (注意上限与最大粒度概念上的不同点), 采样器的开口孔径应是 400~500mm。

五、不同类型煤样的采取

煤炭分析样品包括一般分析煤样 (用于分析物理化学特性的样品)、全水分样品 (专门用于全水分分析的样品)、共用煤样 (用于分析物理化学特性和全水分分析的样品)、物理试样 (专门用于测定某种物理特性, 如可磨指数、粒度分析的样品)。全水分样品既可以从共用煤样中抽取, 也可以单独采取。当全水分样品从共用煤样中抽取时, 应保证样品量充足, 如果不足, 应该增加子样数至质量满足要求。如果煤非常湿, 可以单独采取, 但必须考虑以下问题: 如果煤中存在游离水, 则水将沉降到底部, 因此随煤深度增加, 水分也增加, 采取时应将不同水分水平的样品都采到; 当需要长时间从一批煤的不同采样单元采取全水分样品时, 应及时将先采到的样品进行分析, 整批以各单元水分的加权平均作为最终结果; 如果全水分样品须长时间存放, 则必须将水分的途中损失补正。计算公式为

$$M_t = W_t + \frac{m_t}{m}(100 - W_t) \quad (7-19)$$

$$W_t = \frac{G_t}{G} \times 100 \quad (7-20)$$

式中 W_t ——样品全水分损失量, %;

m_t ——样品干燥后损失的质量, g;

m ——全水分分析时称取的样品质量, g;

G_t ——全水分样品在存放过程中减轻的质量, g;

G ——全水分样品在存放开始时的质量, g。

第八章 煤 样 的 制 备

煤样的数量,除了地质勘探的钻心煤样外,一般都比较多。譬如,一个煤层煤样约有100公斤;一个商品煤样,从火车采集的有几十公斤到几百公斤,从船舶采集的可能成吨;生产煤样少则3~5t,多则超过10t。而煤质分析化验所需要的煤样只数百克或几公斤。从较大的均匀性很差的煤样中取出如此少量的试验煤样,并且要在化学性质和物理特性上保持与原样一致,即具有代表性,则必须将所采集的煤样按照一定的方法进行处理,否则即使采集的煤样具有代表性,化验也作得很准确,最后得到的煤质分析结果也是不可靠的。可见,煤样的制备技术虽不复杂,但它是煤质分析的重要环节。大量实验数据还表明,虽然通常采样误差大于制样误差,但若制样操作不得当,制样误差并不亚于采样误差。

煤样制备包括破碎、过筛、混合、缩分和干燥等环节。

一、煤样制备的总则

制样的目的是将采集的煤样经过破碎、混合和缩分等程序制备成能代表原来煤样的分析(试验)用煤样。制样方案的设计以获得足够小的制样方差和不过大的留样量为准。制样误差一般来自样品缩分和从样品抽取少量样品的过程,因此制样误差实际上均产生于缩分误差。其他制样工序的作用仅增加缩分前样品的均匀性,减少缩分误差。影响制样精密度的因素有两个方面:①缩分前样品的均匀性;②缩分后的留样量。缩分误差是随机的,原因是在缩分过程中保留了一部分而舍弃了另外一部分煤样,如果缩分前样品的均匀性好,则缩分误差就越小,反之就越大,一般来说,留样越少,这种误差越大。原则上,为了减少缩分误差,在每步缩分中最好保留尽可能多的煤样,但在实践中,为了减少处理量,又要保留尽可能少的煤样,这两者是互为矛盾的。样品的粒度越大,其均匀度就越差,留样量就越多,表8-1列出了在不同粒度样品缩分时的最小留样量。按照国家标准,要求制样、化验方差目标值达到 $0.05P\%$,严格按照国家标准规定进行制样,制样、化验方差可达0.2以下,如果采用机械制样设备制样、化验方差会更低。

表 8-1 缩分后总样的最小质量 (kg)

标称最大粒度 (mm)	共用煤样	全水分煤样	粒度分析样品	
			精密度为1%	精密度为2%
150	2600	500	6750	1700
100	1025	190	2125	570
80	565	105	1070	275
50	170	35	280	70
25	40	8	36	9
13	15	3	5	1.25

续表

标称最大粒度 (mm)	共用煤样	全水分煤样	粒度分析样品	
			精密密度为 1%	精密密度为 2%
6	3.75	1.25	0.65	0.23
3	0.7	0.65	0.25	0.25
1.0	0.10	—	—	—

根据表 8-1 所列的留样量, 可以使制样精密密度达到 0.2%, 在其他精密密度条件下, 缩分后总样的最小质量由式 (8-1) 计算, 即

$$m_a = m_{a,0} \left(\frac{0.2}{P_R} \right)^2 \quad (8-1)$$

式中 $m_{a,0}$ ——表 8-1 中给出的不同粒度下缩分后的试样最小质量, kg;

P_R ——缩分精密密度。

制样应在专门的制样室中进行, 在制样过程中, 应避免样品受到污染或水分损失, 这就要求制样时, 地面、设备应清扫干净, 制样人员应穿专用鞋。对于难以清扫干净的、密封的破碎机和联合破碎缩分机, 破碎前应用准备制样的样品“冲洗”破碎机, 弃去“冲洗煤”后再处理样品; 处理完后, 应反复停、开机数次, 以排尽滞留的煤。

二、制样的设施、设备、工具

(1) 制样室: 包括制样、干燥、存样、浮选等房间, 这些房间应宽敞、明亮, 不受风雨、灰尘等影响, 房间应有除尘设备, 如排风扇、吸尘器等。制样室地面一般为水泥地面, 堆掺缩分区一般应铺厚度在 6mm 以上的钢板。存样间要求没有热源、不受强光照射, 无化学药品等影响存查样质量的因素。

(2) 破碎设备: 包括对辊破碎机、鄂式破碎机、锤式破碎机、钢制棒(球)磨机、密封研磨机以及各种无系统误差, 并且精密密度符合要求的机械缩分器和联合破碎缩分机。

(3) 人工破碎工具: 锤子、手工磨碎样品的钢板、钢辊。

(4) 人工缩分工具: 二分器、十字分样器。

(5) 干燥设备: 能够控温在 50℃ 的鼓风干燥箱。

(6) 标准筛: 包括 25mm、13mm、6mm、3mm、1mm、0.2mm 的方孔标准筛, 及 3mm 圆孔标准筛。

(7) 振筛机。

(8) 其他辅助设备: 装样的搪瓷盘、毛刷、台秤、磅秤、清扫工具、磁铁等以及密封性能好样品瓶等。

三、样品的构成

试样可以由一个采样单元的所有子样合并构成, 也可以一个采样单元部分子样合并构成, 对于一些特殊试验, 例如: 粒度分析和偏倚试验, 试样可能是一个子样构成的, 见图 8-1 和图 8-2。合并试样时, 各试样的质量应正比于被采煤的质量, 使合并后试样的品质参数是合并前试样的加权平均值。



图 8-1 采样单元的所有子样合并为试样

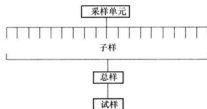


图 8-2 采样单元的部分样品合并为试样

四、破碎和破碎机

破碎的作用是减小粒度，以增加不均匀的分散程度。破碎分粗碎、中碎和细碎，相应的机械设备如下：

1. 粗碎机

(1) 鄂式破碎机。表 8-2 为 XPC150×125、XPC125×100 和 XPC100×60 三种鄂式破碎机的性能和规格。

表 8-2 三种型号鄂式破碎机的性能和规格

型 号	进料口 (mm)	进料粒度 (mm)	出口粒度 (mm)	出料口 (mm)	生产效率 (kg/h)
XPC150×125	150×125	<100	<45	6~38	500~3000
XPC125×100	125×100	<80	<25	5~25	400~1000
XPC100×60	100×60	<45	<13	6~10	200~500

鄂式破碎机是由固定鄂板、活动鄂板和机壳构成的上口大、下口小的破碎腔。活动鄂板通过偏心轴由电动机带动，并通过摇杆在运动中改变与固定鄂板间的夹角，即鄂板是作复杂摇动式移动。其破碎原理是：当活动鄂板移向固定鄂板时，就挤压两鄂板间的煤样，当活动鄂板离开固定鄂板时，煤样受重力作用下落，小于排料口的煤样即排出机外，而未被压碎的煤样下移，填补排出煤样的空位。

(2) 锤式破碎机。它主要由机壳（入样漏斗与其连在一起）、带多个活动锤头的转子、可更换的筛板、容样室和电动机组成。其破碎原理是：借助转速约 3000r/min 的锤头捶击经漏斗进入破碎腔的煤样，煤样由于互相撞击及与破碎腔内壁撞击而破碎。破碎了的煤样经过筛板上的筛孔落入容样室，落不下去的煤样则继续被破碎。

这种机型的优点是大破碎比（即进样粒度与出样粒度之比）、破碎效率高和无须过筛；缺点是粉尘太大，煤样损失多，噪声大，破碎较湿煤样时，容易堵塞孔并难于清理。

(3) 光面对辊破碎机。它主要由转向相反的两个破碎辊、动力传递链条、电动机、调辊距旋钮、带漏斗的上盖和接样溜槽组成。其破碎原理是：经漏斗进入双辊间的煤样，由滚动的双辊啮住后被挤压轧碎，轧碎的煤样随双辊的转动解除挤压压力后，在重力作用下落

入溜槽。

它的优点是：由于煤样轧碎后立即排除，选用辊径为 200mm、辊长 75mm 的 XPZ—200 型双辊破碎机较为适宜。当前，国内的对辊机一般是双辊同速的，不久将会推出双辊异速的新型。双辊异速将增加啮合力和适用更大水分的煤样。

2. 细碎机

(1) 圆盘式粉碎机。它主要由固定磨盘、旋转磨盘、机壳、调盘间距用的手柄、电动机和样斗组成。煤样通过与固定盘中央相通的漏斗进入机内两磨盘中，被磨盘研磨后，粒度小于磨盘外缘间隙的煤样进入样斗，大于两盘外缘间隙的煤样继续受到研磨，直至能流出盘外。

(2) 振动磨样机（通常称为密封式粉碎机）。它主要由研磨部件（研钵、击环、击块和带有密封胶圈的钵盖）、压紧杠杆、振动钵盘、弹簧、偏心重块、电动机等组成。其粉碎原理是：电动机带动偏心块旋转，使钵盘振动，击环和击块在钵中以滚线的轨迹运动，击环、击块和钵互相撞击，其间的煤样受到撞击和研磨而被粉碎。

目前，这种型号的机械有单体、三钵和七钵三种，其特点是：①粉碎时间短，一个煤样一般 1~3min 即可磨到 0.2mm 以下；②无粉尘污染，适用于煤炭生产厂（矿）和用户在制样室制备分析煤样。

(3) 球磨机 and 棒磨机。它们主要由电动机、滚轴、减速传动机构、磨球或磨棒组成。其磨制原理是：电动机通过减速装置带动并排的滚轴旋转，装有煤样和磨球或磨棒的磨罐随磨罐壁转到一定程度后自由抛落，煤样受到磨球（或磨棒）的撞击和摩擦而被轧碎和磨碎。

它的特点是：磨样时间较长，通常一个分析煤样需要磨制四五十分钟，但一次可以磨制很多个煤样（依滚轴的多少和长短而定），适用于同时磨制多个煤样的地质勘探部门的制样室。

(4) 密封式小型锤式粉碎机。它的结构和工作原理与粗碎用的大锤式破碎机相同。其特点是密封、连续进出样（无需过筛）、体积小，适于制备分析煤样。

五、混合

混合的目的是把不均匀煤样均匀化，为下步缩分做好准备，以减少缩分误差。混合工序只是人工堆锥四分法缩分和全水分煤样采用九点法缩分时需要。混合的方法是通过反复堆锥 3 次以上，堆锥方法见堆锥四分法。由于采用堆锥方法混合，因此通常也叫掺合。二分器缩分和以多子样为基础的缩分机械均无需通过堆锥混合，因为堆锥掺合也容易引起水分损失，同时对保证缩分精密度帮助不大。有一种可行的办法是将试样多次（3 次以上）通过二分器或多容器缩分器，每次通过后，又重新收集起来，再供入缩分器。在样品磨成粉样后，可使用机械搅拌方法来混合，以增加样品均匀性。

六、缩分

缩分是煤样粒度不变而质量减少的工序。它的目的是在保证煤样具有代表性的前提下减轻下道工序的工作负荷和逐步减少煤样质量，以便最终获得足够量的化验用试样。缩分方法包括人工缩分和机械缩分，下面分别叙述。

1. 人工缩分

人工缩分有堆锥四分法、二分器缩分法、九点法缩分、棋盘法、条带法缩分。

(1) 堆锥四分法。堆锥四分法见图 8-3，堆锥时应用平头铲将样品一小份、一小份地从样堆的顶部均匀撒下，使之从顶到底、从中心到外缘形成有规律、均匀的粒度分布，缩分前至少堆锥 3 次以上。摊饼时，用平头铲从锥顶往下逐渐拍平或摊成圆饼状。分样时，十字分样器放在圆饼的圆心处，然后用力压入煤中，将圆饼分成均匀的 4 个扇形体，将其中对称的两个扇形体弃去，其他两扇留下作为下一步制样。这一工序的重点在于堆锥时，使沿锥周的粒度分布大体一致。另外还要注意摊平方式或压平堆锥用力的均衡性和放十字分样板的方向，它们对减少缩分误差也有一定的作用。

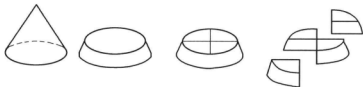


图 8-3 堆锥四分法

(2) 二分器缩分。二分器是由两排相对交叉排列的格槽和接受器组成的缩分工具，见图 8-4。要求两侧的格槽不少于 8 个，格槽宽度为样品标称最大粒度的 3 倍且不小于 5mm，为了使样品容易下落，要求格槽的倾斜度不小于 60° ，同时二分器的主体与接受器最好采用密封式，以减少水分的损失。缩分时，沿着二分器长度来回摆动供料，供料均匀并控制供料速度，使两侧的接受器接受的样品质量基本相等，勿使样品集中在某一侧，勿使格槽堵塞。样品分多次或多步通过二分器，每次缩分后应交替从两边的接受器收取留样。缩分前，要检查各格槽宽度是否一致，如因碰撞等变形，必须调整，并注意各格槽中有无煤块卡塞和残煤黏结。缩分时，务必使用与粒度相应的二分器，以提高缩分精密度和

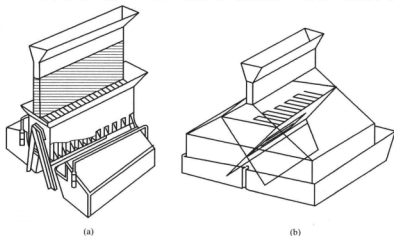


图 8-4 二分器外部形状示意图

(a) 敞开式；(b) 密封式

避免卡塞。如遇煤样在格槽上堆积，应立即停止操作，排除障碍。入样时，每次撮取煤样不要太满，摆幅不要太大，以免煤样外溢和堆积。缩分较湿的煤样时，要不时振动二分器，以免堵塞格槽。

(3) 九点法缩分。该方法由于只是分取少量样品，缩分误差较大，因此只适用于全水分煤样的缩分。如图 8-5 所示，用堆锥法将样品掺合一次后，摊成厚度不大于样品最大标称粒度 3 倍的圆饼状，然后将十字分样器放在圆心位置，画出一对垂直交叉线，再将十字分样器顺时针转动 45° ，然后画出一对垂直叉线，继续以原来的圆心为圆心，在原半径 $1/2$ 及 $7/8$ 处画出两个同心圆，在两对垂直叉线与两个同心圆交叉点处取出 8 个子样，加上圆心共 9 个子样作为全水分样，样品量不小于 3kg。缩分全水分煤样，要求速度快，缩分前要迅速地混合堆掺，即可压平，采用九点法缩分出全水分煤样。布点以圆锥底圆的半径定位，这一点要特别注意。

(4) 棋盘法。将样品混合均匀之后，铺成厚度不大于样品标称最大粒度 3 倍的均匀长方块，见图 8-6 (a)。如果铺成的长方块，其顶面尺寸大于 $2.0\text{m} \times 2.5\text{m}$ ，则应该将样品铺成 2 个或多个质量相等的长方块，再将各个长方块划分成至少 20 个小方块，图 8-6 (b)，从小方块中分取样品，根据缩分比确定应取的小方块数，例如缩分比为 $1:20$ ，则应从 20 个小方块中取 1 个小块。

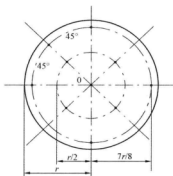


图 8-5 九点法缩分

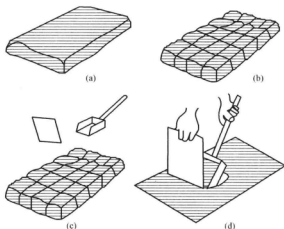


图 8-6 棋盘法缩分

缩分样品时同时使用插板和小铲，小铲的开口粒度为样品最大标称粒度的 3 倍，边板高度大于样品堆厚度。取样时，先将插板从小方块的一边插入样品堆至底部，小铲从小方块平行的另一边插入样品堆至底部，然后将小铲水平向插板移动至两者合拢，提起小铲取出样品，要求将小方块的样品全部取完，并且不撒落，每个小方块取出样品质量要相等。

(5) 条带法缩分。将样品混合均匀之后，顺着—个方向将样品铺成条带，要求条带的长度是其宽度的 10 倍以上，然后采用一个宽度为样品最大标称粒度 3 倍、边高大于条带厚度的取样框，每隔一段截取一段试样作为一个子样，每个试样至少要截 20 个子样以上，

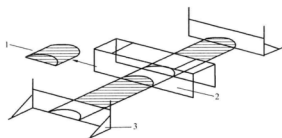


图 8-7 条带法缩分

1—子样；2—取样框；3—挡板

缩分器的入料口，然后通过一个特殊的清扫臂分散到整个盘上，留样进入溜槽，弃煤则由一个管道排走，整个缩分器内部的煤由刮板清扫。

图 8-9 所示为旋转锥形缩分器，其缩分原理是：煤样落到旋转锥上，然后通过一个带盖可调的开口进入接收器，旋转一周，收集一部分试样。

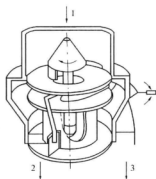


图 8-8 旋转盘形缩分器

1—供料；2—弃样；
3—缩分后试样

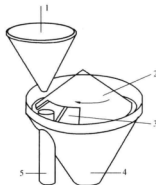


图 8-9 旋转锥形缩分器

1—供料；2—旋转锥；3—可调开口；
4—弃样；5—缩分后试样

图 8-10 所示为旋转容器型缩分器，其缩分原理是：样品经漏斗流下，被若干扇形容器分割为多个相等的部分。

图 8-11 为旋转斜管型缩分器，其缩分原理是：一个旋转的漏斗下带一个斜管，在旋转斜管出口运动轨迹上有一个或多个切割器，旋转斜管出口每经过一个切割器，即截得一个切割样。

机械缩分可以在整个制样过程的任何步骤中进行，既可以对未经破碎的单个子样、多个子样或总样进行缩分，也可以对已经破碎的试样进行缩分。缩分可采用定质量缩分或者定比缩分。定质量缩分是指保留的样品量一定，与被缩分样品质量无关的一种缩分方法；定比缩分是指以一定缩分比，保留的样品量与被缩分样品质量成一定比例的缩分方法。对于定质量缩分，其切割间隔与被缩分样品质量成比例关系；而定比缩分的缩分间隔应固定，与被缩分样品的质量变化无关，缩分出来的试样与供料量成正比。为了使缩分产生的

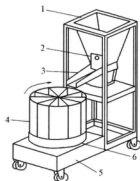


图 8-10 旋转容器型缩分器

1—供料；2—放料门；3—下料溜槽；
4—旋转接料器；5—电动机；6—转盘

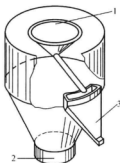


图 8-11 旋转斜管型缩分器

1—供料；2—弃样；3—缩分后试样

偏倚最小，缩分设备应满足以下要求：

- (1) 切割器的开口宽度为样品标称最大粒度的 3 倍。
- (2) 有足够的容量使缩分后的样品完全通过，无溢出、无损失。
- (3) 无实质性的偏倚，例如不会有选择地弃去或收集颗粒煤，采用密闭装置以防水分损失。
- (4) 供料均匀，切割器开口固定，使样品离析达到最小。

切割次数决定了最后的留样量，为了保证制样的精密度，对于单个子样，无论定量缩分或定比缩分，切割次数均应不少于 4 次，而且同一采样单元各级初级子样的切割次数应相等后才能合并为一个试样。缩分后的初级子样如需进一步缩分，每个切割样应至少再切割一次。缩分后的子样留样质量要求：每一个缩分阶段缩分后的全部子样合并为一个试样的总质量应不小于表 8-1 中对应的不同粒度样品的最小质量要求，而且单个子样缩分后的质量满足式 (8-2) 的要求；对于全部子样或缩分后的子样合并而成的试样缩分，切割次数应不少于 60 次，缩分后试样的总质量应不小于表 8-1 中对应的不同粒度样品的最小质量要求。

$$m_a = 0.06d \quad (8-2)$$

式中 m_a ——子样质量，kg；

d ——子样的最大标称粒度，mm。

目前，国内制样室中缩分单机的配置相对较少，发展较快并投入使用的是破碎缩分联合机。联合制样机的优点是简化了制样工序，减少了人为制样误差，降低了劳动强度，提高了效率。

以下介绍两种机型的破碎缩分：

(1) EPS1/8 型破碎缩分机。它主要由 XPC100×60 鄂式破碎机、振筛、格槽式缩分器、电动机、动力传递系统和样斗组成。

煤样经过振筛后，小于筛孔（6mm 或 13mm）的煤样直接进入四分器和二分器入样

斗；大于筛孔的煤样先进入破碎机，破碎后再进入缩分器，所留煤样进入样斗，缩分出的煤样质量为入样量的 $\frac{1}{8}$ ，弃煤全部流入弃样斗。

该机缩分子样数目每分钟高达 200 个以上，缩分精密较高，适于处理一般煤样，每小时处理量约 500kg。进样时不可太多，以免外溢；切勿将树皮、树枝和木块之类的杂物给入机内，否则易堵塞格槽，造成较大的缩分误差。

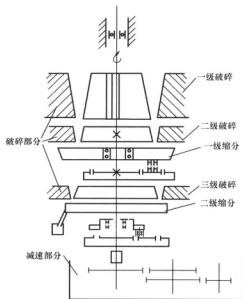


图 8-12 HQ-1 型破碎缩分联合机

(2) HQ-1 型破碎缩分联合机，其结构和研制流程图见图 8-12。

它主要由带 6 个门和外破碎锥的壳体、串在同一个旋转主轴上的二级破碎内锥和转速不同的二级缩分盘、样斗、电动机和减速装置等组成。电动机通过减速箱带动主轴旋转，煤样从机顶一级破碎锥口进入破碎腔内，破碎后进入二级破碎腔，经过进一步破碎了的煤样进入一级缩分盘，缩分后保留的煤样通过向外倾斜的滑道进入二级破碎腔；弃样经向内倾斜的滑道沿主轴下落至机底。经三级破碎的煤样通过二级缩分盘，留样流入机外样斗，弃样下落至机底。

它适用于处理大量煤样，每小时可处理 0.9~1.5t，缩分比为 $\frac{1}{60} \sim \frac{1}{30}$ 可调；不

适于处理水分较高的煤，因堵塞后清理不便。该机允许用采取煤样的煤“冲洗”。

开动和停机时，要先开停几次，再加入煤样，以免残存煤污染煤样。

3. 制样、化验精密度校核及偏倚试验

为了确保制出具有代表性的煤样，核验缩分机械的精密度和进行系统偏倚试验十分必要，以下分别对缩分机械的精密度核验和系统偏倚试验进行介绍。

(1) 制样、化验精密度校核。制样、化验精密度校核采用双份样法，具体操作如下：

1) 在试样缩分的第一阶段缩制一对双份样品。对于二分器，可以将试样按二分器的操作程序缩制出一个样品，将全部弃样收集起来，再通过二分器缩制出另一个样品形成一对双份样，切不可用从试样第一次缩分的两半样中缩制；对于机械缩分器，既可以调节机械缩分器使其缩分出两个样品，也可以与上述方法一样先缩制出一个样品，将全部弃样收集起来，再通过机械缩分器缩制出另一个样品形成一对双份样。按同样方法缩分出 10 对双份样，并化验出 A_i ，并计算出各对样品 A_i 之间的差值 d_i 。

2) 各对结果差值的标准偏差计算见式 (8-3)，即

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n}} \quad (8-3)$$

式中 d_i ——双份样测定结果的绝对差值；

n ——双份样对数，这里取为 10。

3) 标准偏差与方差目标值 V_{PT}^0 的比较。

a. 如 $0.7\sqrt{V_{PT}^0} < S < 1.75\sqrt{V_{PT}^0}$ ，则制样、化验精密度符合要求。

b. 如 $S < 0.7\sqrt{V_{PT}^0}$ ，则制样、化验精密度优于目标值。

c. 如 $S > 1.75\sqrt{V_{PT}^0}$ ，则制样、化验精密度达不到目标值。

在这里方差目标值 $V_{PT}^0 = 0.05P_L^2$ 。如果连续两组 10 对双份样的差值标准差都落在目标值范围内或者优于目标值，则制样、化验精密度符合要求。

(2) 制样程序偏倚试验。系统偏倚试验原理：以留样和弃样按质量比（也就是缩分比）合并的试样作为参比试样，通过对留样和参比样之间差值的统计分析，进行 t 检验并判定。参比样的参比值 \bar{x} 取留样和弃样的加权平均值或根据缩分比进行计算，计算见式 (8-4)~式 (8-6)，即

$$\bar{x}_i = \frac{x_{i(\text{留})}m_{i(\text{留})} + x_{i(\text{弃})}m_{i(\text{弃})}}{m_{i(\text{留})} + m_{i(\text{弃})}} \quad (8-4)$$

$$\bar{x}_i = R x_{i(\text{留})} + (1-R)x_{i(\text{弃})} \quad (8-5)$$

$$R_i = \frac{m_{i(\text{留})}}{m_{i(\text{弃})}} \quad (8-6)$$

式中 \bar{x}_i ——参比试样的参比值；

$x_{i(\text{留})}$ 、 $m_{i(\text{留})}$ ——留样的分析结果和质量；

$x_{i(\text{弃})}$ 、 $m_{i(\text{弃})}$ ——弃样的分析结果和质量；

R_i ——缩分比。

先统计留样与参比样之间的差值，以科克伦最大方差准数为依据，判定差值的离群值，剔除可疑的离群值，然后对已剔除可疑离群值的数据重新计算平均值和标准偏差，配对偏倚试验差值的期望值为 0，通过差值的平均值与 0 之间的 t 检验判定制样程序是否存在偏倚。从工作程序简化的角度出发，可以将精密度试验和偏倚试验同时进行，具体操作如下：

1) 取 20 个或 20 个以上的试样，将每个试样在缩分的第一阶段缩制出一对双份样，分别为留样和弃样的分析样品，共缩制出两组（或两组以上）10 对双份样，分别化验出干燥基灰分值。计算出留样和弃样干燥基灰分的差值和差值的标准偏差，通过标准差与方差目标值 V_{PT}^0 的比较，评定制样精密度是否符合要求。

2) 将 20 个或以上试样的留样和弃样的分析样品按缩分比合并为参比样品，直接测定参比样品的干燥基灰分作为参比值，也可以根据留样和弃样的分析结果和质量或者缩分

比,由式(8-4)或式(8-5)计算出参比值。对留样与参比样之间差值进行数理分析,评定制样程序是否存在偏倚。

留样与参比样之间差值的数理分析步骤如下:

1) 计算留样与参比样差值为

$$d_i = x_{i(\text{留})} - \bar{x}_i \quad (8-7)$$

2) 剔除差值中离群值,以科克伦最大方差准数为依据,即

$$C = \frac{d_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad (8-8)$$

表 8-3 给出了在 95% 的置信概率下的科克伦最大方差检验临界值,如果计算值 c 大于表中对应的临界值,则该 d_{\max} 为离群值应剔除,继续检验剩下的数据,直到所有的离群值被剔除。

表 8-3 科克伦最大方差检验临界值

n	95% 的置信概率	n	95% 的置信概率	n	95% 的置信概率
20	0.480	27	0.391	34	0.332
21	0.465	28	0.382	35	0.325
22	0.450	29	0.372	36	0.316
23	0.437	30	0.363	37	0.312
24	0.425	31	0.355	38	0.306
25	0.413	32	0.347	39	0.300
26	0.402	33	0.339	40	0.294

3) 计算差值的平均值和标准偏差为

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (8-9)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (8-10)$$

4) 与 0 的显著性差异检验为

$$t_z = \frac{|\bar{d}|}{\frac{S_d}{\sqrt{n_p}}} \quad (8-11)$$

表 8-4 给出了自由度为 $(n-1)$ 时的双尾 t_α 值。比较 t_z 与 t_α 值,如果 $t_z < t_\alpha$,则制样程序无偏倚;如果 $t_z \geq t_\alpha$,则制样程序存在偏倚。

表 8-4 95%的置信概率下, 双尾和单尾部分 t 值

自由度	双尾 t_{α}	单尾 t_{β}	自由度	双尾 t_{α}	单尾 t_{β}
18	2.101	1.734	34	2.033	1.691
19	2.093	1.729	35	2.031	1.690
20	2.086	1.725	36	2.029	1.688
21	2.080	1.721	37	2.027	1.687
22	2.074	1.717	38	2.025	1.686
23	2.069	1.714	39	2.023	1.685
24	2.064	1.711	40	2.021	1.684
25	2.060	1.708	41	2.020	1.683
26	2.056	1.706	42	2.019	1.682
27	2.052	1.703	43	2.017	1.681
28	2.049	1.701	44	2.016	1.680
29	2.045	1.699	45	2.015	1.679
30	2.042	1.697	46	2.013	1.679
31	2.040	1.695	47	2.012	1.678
32	2.037	1.694	48	2.011	1.678
33	2.035	1.692			

(3) 计算示例: 某联合破碎缩分机的缩分比为 4 : 1, 分别缩制出两组 10 对双份样, 测定结果见表 8-5。

表 8-5 联合破碎缩分机精密度及系统误差试验结果 (%)

样 号	留样和弃样的干燥基灰分		留样和弃样的差值 d_i	参比值	留样与参比值的差值 d_j
	A1	A2			
1	20.10	20.72	-0.62	20.57	-0.46
2	21.09	21.51	-0.42	21.41	-0.32
3	20.87	20.31	+0.50	20.45	+0.42
4	22.03	21.54	+0.39	21.66	+0.37
5	21.87	22.28	-0.41	22.18	-0.31
6	20.49	20.45	+0.04	20.46	+0.03
7	21.54	21.30	+0.24	21.36	+0.18
8	21.03	20.91	+0.12	20.94	+0.09
9	20.98	20.48	+0.50	20.61	+0.38
10	20.65	20.87	-0.22	20.82	-0.16
11	21.00	20.90	+0.10	20.93	+0.08
12	21.94	21.44	+0.50	21.57	+0.38
13	20.38	20.48	-0.10	20.46	-0.07
14	20.69	21.09	-0.40	20.99	-0.30

续表

样 号	留样和弃样的干燥基灰分		留样和弃样 的差值 d_i	参比值	留样与参比值的 差值 d_j
	A1	A2			
15	20.51	20.80	-0.31	20.73	-0.22
16	22.22	22.00	+0.22	22.06	+0.16
17	21.15	20.85	+0.30	20.93	+0.22
18	20.64	21.04	-0.40	20.94	-0.30
19	21.18	21.58	+0.40	21.48	-0.30
20	21.46	20.92	-0.48	21.06	+0.41

注 1. A1 代表留样, A2 代表弃样。

2. 样号 1~10 为第一组, 样号 11~20 为第二组。

统计分析如下:

1) 制样、化验精密度校核。由表 8-5 可知, 第一组双份样的标准差 $S_1=0.22$, 第二组双份样的标准差 $S_2=0.19$, 查表 7-9, 由于 $A_d>20\%$, 故 $P_L=\pm 2\%$, $V_{PT}^0=0.2$, 其中第一组双份样的标准差 $S_1<0.7\sqrt{V_{PT}^0}=0.31$, 第二组双份样的标准差 $S_2<0.7\sqrt{V_{PT}^0}=0.31$, 因此制样、化验精密度校核优于期望值。

2) 系统误差检验。将两组双份样合并进行系统误差检验, 此时 $n=20$, 先进行离群检验, 即

$$C = \frac{d_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n d_i^2} = \frac{0.2116}{1.64} = 0.13$$

查表 8-3 可知, $C_{\text{临}}=0.48$, $C<C_{\text{临}}$, 说明无离群值, 进行下一步检验, 即

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} = \frac{0.26}{20} = 0.013$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n}}{n-1}} = 0.2936$$

$$t_z = \frac{|\bar{d}|}{\frac{S_d}{\sqrt{n_p}}} = 0.198$$

查表 8-4 可知, 自由度 $=20-1=19$, $t_a=2.093$, $t_z<t_a$, 说明制样程序无偏倚。

七、干燥

干燥的目的: 一方面是在制样的中间阶段, 使煤样畅通过破碎机、缩分机、二分器和过筛不糊筛底; 另一方面是在制样的末期, 使一般分析样品达到空气干燥状态。空气干燥状态是指煤中的水分与大气中的水分交换达到一种动态平衡, 此时煤中的水分相对稳定。国家标准规定当煤在空气中连续 1h 内的质量变化不超过 0.1% 时, 则样品达到空气

干燥状态。由于水分是煤中的不可燃成分,同时又是最容易受大气湿度、温度变化影响的成分,是不可确定的成分。水分变化一方面影响煤样质量,另一方面影响煤的其他特性参数。在一般情况下,很难保证所有煤的特性参数同步测定,这样就直接影响到测定结果的准确度。因此,国家标准要求一般分析样品在被分析前要达到空气干燥状态。表 8-6 是国家标准推荐的在 40℃ 以下达到空气干燥状态的时间,从表中可见温度越低,达到空气干燥状态的时间就越长,所以为了缩短分析时间,一般将样品放在 50℃ 的鼓风干燥箱中干燥,但须在空气中冷却并达到空气干燥状态。干燥方法:先将样品称量好,再放入干燥箱中干燥 1h,取出,重新称量,再放入干燥箱中干燥 1h,直到质量变化不超过 0.1% 时取出,在空气中冷却 3h,装瓶密封。对于一些易氧化的煤或者测定项目(如黏结性和膨胀性)容易受氧化影响的用煤,须在 40℃ 温度下干燥。

表 8-6 不同温度下的空气干燥时间

环境温度 (℃)	干燥时间 (h)
20	不超过 24
30	不超过 6
40	不超过 4

对于全水分样或共用煤样,如果在制样中间阶段进行空气干燥,则应将空气干燥所损失的水分计入全水分中。

八、筛分和标准筛

筛分的目的在于把未被破碎到规定粒度的颗粒分离出来再破碎,以减少再破碎的工作量,并使煤样全部达到要求的粒度,增加分散程度和减少缩分误差。

煤样过筛要用标准筛进行,常用的有 25、13、6、3、1、0.2mm 等方孔筛,制样室还需要备有孔径为 3mm 和 1.5mm 的圆孔筛以及制备可磨性煤样等的专用筛。

九、各种煤样的制备

实验室的分析煤包括以下几种:

- (1) 全水分煤样。
- (2) 一般分析煤样。
- (3) 全水分与一般分析共用煤样。
- (4) 粒度分析用煤。
- (5) 其他分析用煤(如可磨性指数和二氧化碳反应性测定)。

1. 全水分样品的制备

测定全水分的样品既可采用全水分专用样品,也可以在全水分与一般分析样品的共用样品中分取。图 8-13 为全水分专用样品的制备程序图,这是一般情况下的一个制备程序,也可

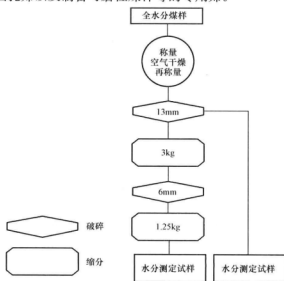


图 8-13 全水分专用样品制备程序图

根据实际情况加以调整。例如：对于水分含量较少，破碎过程水分损失很少的煤样，可以将其一次破碎到 6mm；当样品的粒度过大时，也可以在粒度达到 13mm 之前增加一个制样程序。

在全水分样品的制备程序中，也有空气干燥步骤，此时空气干燥的目的主要有两方面，一是用于测定外在水分，另一个是在随后的制样过程中减少水分损失。空气干燥一般在破碎缩分之前进行，如果样品的水分含量很低、样品的颗粒过大或者样品量过大，在制样过程中不会产生实质性偏倚，则可以在破碎、缩分到一定阶段时再进行空气干燥。空气干燥所损失的水分应计入全水分中，当样品连续干燥 1h 质量变化不超过 0.1% 时，所损失的水分就称为外在水分，计算见式 (8-12)，即

$$M_t = X + M \left(1 - \frac{X}{100} \right) \quad (8-12)$$

式中 X ——空气干燥时所损失的水分，%；

M ——按相关国家标准测定的内在水分，%。

全水分样品应在密封、不明显生热、机内空气流动较小的破碎机中破碎，如果破碎后存在实质性水分偏倚，则应该将样品空气干燥后再进行破碎。样品在空气干燥之前，缩分应在机内空气流动较小的缩分器中进行；如果样品过湿不能顺利通过缩分器，则缩分应在空气干燥后进行，或者采用九点法、条带法等人工方法进行缩分。

全水分样品应存储在在不吸水、不透风的密封容器中，并放在阴凉的地方。如果采样过程过长，可能造成水分损失，可以增加采样单元，各个采样单元的全水分样品分开化验，整批煤的全水分按各采样单元的全水分加权平均值。如果由于条件所限，存储时间太长，

则应将样品和密封容器一起称量，以便测定存储过程中的水分损失，并将途中的水分损失计入全水分值。

2. 一般分析煤样的制备

一般分析煤样的制备通常分为 2~3 个制样阶段来完成，也可以根据实际情况加以调整。为了减少制样误差，在条件允许的情况下，应减少缩分阶段。每个制样阶段一般包括干燥（必要时）、破碎、混合、缩分（必要时）等步骤，图 8-14 为一般分析煤样的制备程序。

空气干燥是一般分析煤样制备过程中的一个步骤。在样品制备的中间过程，空气干燥的作用是使样品顺利地通过破碎机、缩分设备等，此时空气干燥在任何一个阶段都可以进行，可以不用达到空气干燥状态，而制样的末期一定要使样品达到空气干燥状态。

一般分析样品如果粒度大于破碎的供料粒度，则允许用人工方法将粒度破碎到破碎机的最大供料粒度之下，在可能的情况下，在制样的第一阶段就将样品粒度破碎到 3mm 以下，以减少下一阶段的留样量，最大限度地减少缩分误差。如果样品的粒度过大、湿度过高，则可以在粒度达到 3mm 之前增加一个制样阶段。

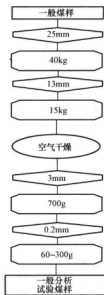


图 8-14 一般分析煤样的制备程序

样品的缩分一般尽量采用机械缩分设备,如果采用人工缩分,粒度在 13mm 以下时,一般要求用二分器,如果用条带法或棋盘法,则要求取的子样数不少于 20 个。

样品的粒度小于 3mm 时,可直接用二分器缩分出不少于 100g 用于制备分析样品,用磁铁将样品中的铁吸走,在 50℃ 的鼓风干燥箱中干燥,并使样品达到空气干燥状态,磨粉并装瓶。样品一般只装到样品瓶的 3/4 容积,以便于混合样品。

3. 共用煤样的制备

图 8-15 是共用煤样的两个制样程序,可任选两个制样程序中的一个。

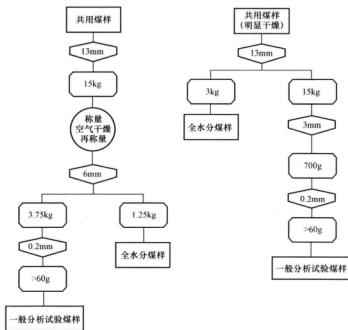


图 8-15 共用煤样的制样程序

全水分样品一般采用机械方法在共用煤样中分取。如果水分过大,而又不能对整个样品进行空气干燥时可以采用人工方法,如九点法、条带法等。水分的抽取从理论上可以在制样的任何阶段进行,但为了减少水分损失,应尽早抽取。如果在抽取全水分样品之前对样品进行空气干燥,则应将损失的水分计入全水分值中。除了九点法外,其他分取全水分样品后余下的样品,均可以用于制备一般分析样品,而采用九点法时,应将共用煤样分成两份,一份用于分取全水分样品,一份用于进一步制备一般分析样品。

4. 其他分析样品的制备

图 8-16 为其他分析样品的制备程序。如果原始煤样的质量大于表 7-4 的最小总样质量要求,则可以将样品缩分到表 7-4 的规定量,缩分时避免样品破碎。如果样品的最大标称粒度大于切割器开口尺寸的 $\frac{1}{3}$,则应将大于开口尺寸 $\frac{1}{3}$ 的样品和小于开口尺寸 $\frac{1}{3}$ 的样品分开分析,取这两部分样品的粒度分析结果加权平均值作为最终分析结果。

对于对粒度有特殊要求的项目，应对样品进行逐级破碎，也就是只破碎大于规定粒度的样品，小于规定粒度的样品不重复破碎。

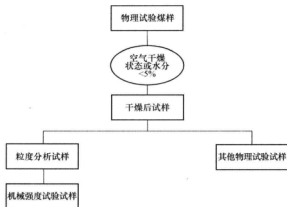


图 8-16 其他分析样品的制备程序

十、存查样品

存查样品用于对结果存在争议时，重新开启以便复查。存查样品一般留取 3mm 样品不少于 700g，如有其他特殊要求，可在其他制样程序中分取。存查样品的保存时间一般从发出报告之日起保存 2 个月。

第九章 机械采制样

第一节 机械采样方法

人工在船舶、煤堆、火车、汽车等地点采样时，劳动强度大，同时采样的代表性也难以保证。以火车采样为例：过去沿用的火车来煤在火车顶部采样，如果煤炭在火车上采用按不同品质分层装载，则人工在火车顶部采集的样品代表性极差。新的国家标准虽然改进了采样方法，提出了全深度采样和深度分层采样，在一定程度上提高了采样的代表性，并且也推荐了一些用于人工钻孔的工具，但在实际操作时，人工钻孔是很艰难的，而采用螺旋式采样机在机械力的作用下钻孔轻而易举，并且在钻孔同时将样品提升到制样系统进行制样，一系列的采制样工作自动快速完成，既免去了艰苦的劳作，又大大提高了采样的代表性。其他采样地点也存在同样的问题，例如人工在煤流上采样，只能采到煤流一侧的少量样品，无法实现全断面采样，除非停皮带采样，但这在实际工作中是不现实的，借助煤流采样机就可以实现全断面采样。人工采样还无法避免工作人员的主观意识对采样代表性的影响，如果工作人员有意识地漏采或多采某些品质的煤，采样代表性就会大打折扣。此外，人工采样的安全性差，例如：人工在运输工具顶部采样时，容易发生高空坠落；在煤堆、船舱等地点采样时，容易发生煤层塌陷掩埋工作人员，堆/卸煤设备也容易对工作人员造成伤害。由此可见，机械采样机既能免除人工采样过程的安全隐患，又提高了采样的代表性，从发展趋势来看，机械采制将逐渐代替人工采样。图 9-1 为 CYJ 型采样机的示意图。

一、机械采样机的类型

机械采样机一般由采样系统与制样系统组成，根据采样系统与制样系统的组合与运行方式，可分为一体式和分体式两类采样机。一体式采样机采样系统与制样系统紧密联系在一起，采到子样后，立即由落煤管或螺旋杆提升设备送到制样系统完成制样；而

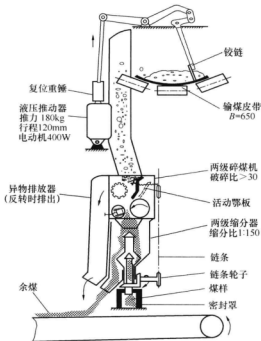


图 9-1 CYJ 型采样机的示意图

分体式采样机采样系统与制样系统结合不紧密, 对一个采样单元来说, 采样头采完所有子样后再送到制样系统制样。目前, 机械采样机以一体式为主, 分体式为早期产品。

机械采样机根据采样地点分为煤流采样机和静止煤采样机。煤流采样机根据在皮带的安装位置分为皮带中部采样机和皮带头部采样机。皮带中部采样机的工作原理是由边板切割煤流, 再由后板将煤样推出。为了使采样头与皮带保持最小距离, 要求边板的曲率与皮带的曲率一致, 后板安装软刷或弹性胶垫用于清扫底煤。

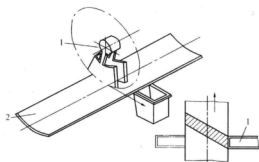


图 9-2 固定式皮带中采样器示意图

1—切割器; 2—皮带

皮带中部采样机的采样器有固定式和移动式两种类型, 固定式的采样头位置固定不动, 而皮带在移动, 因而其横切面是倾斜的, 见图 9-2; 而移动式的采样头横切煤流时, 沿着皮带运行方向与皮带同步移动, 其横切面是垂直的, 见图 9-3。皮带头部采样可以从左到右、从前到后或者旋转切割煤流等不同的方式来截取一个全断面的煤样, 各种类型的采样器见图 9-4~图 9-6。静止煤的采样器可分为螺旋式、振插式、抓爪式等, 采样装置能够三维移动, 灵活确定采样点。静止煤的采样方式有全深度和深度分层采样两种方式, 全深度采样采取煤层全厚度的样品, 而深度分层采样只是采取某一深度某一层的样品。螺旋式采样器是目前最常用的静止煤采样器, 使用一条机械螺杆钻孔并采样, 见图 9-7。机械螺杆为一钢筒, 中间有一轴, 轴上的螺旋有两种, 一种为阿基米德螺旋[见图 9-7(a)], 另一种为全螺旋[见图 9-7(b)]。阿基米德螺旋需将煤提出表层卸煤, 而全螺旋可以将样品提升到顶部排出。

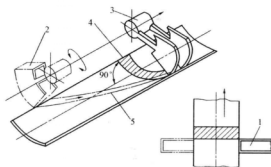


图 9-3 移动式皮带中采样器示意图

1—切割器; 2—切割器停止位置; 3—切割采样结束位置;

4—切取煤流断面; 5—切割器运行轨道

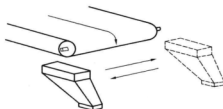


图 9-4 皮带头部切割槽式采样器

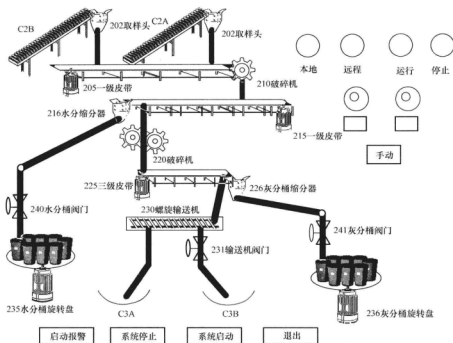


图 9-8 某落流采样装置流程示意图

三、机械采样方案的设计

1. 采样对象和试样的类型

在进行机械采样方案的设计时，必须先了解来煤的来源、品种、批量、最大标称粒度、品质的历史状况等信息，然后确定所采试样的类型（一般分析煤样、共用煤样、全水分专用煤样或者其他专用煤样）及其相应的测定品质参数（水分、灰分、发热量等），不同类型的试样对子样数和子样量的要求不一样。

2. 采样方式（间断采样或者连续采样）

当对同一煤源或同一种煤进行例行采样时，只对一批煤的几个采样进行采样，其他单元不采样，这就是间断采样。如果能够证明采用系统选择采样单元不会产生偏倚，则可采用系统法，否则采用随机方法选择采样单元。每一采样单元所采的子样数应相等。如果一批煤的不同采样单元的变异性太大，则应采用连续采样，即对一批煤的所有采样单元均采样。

3. 精密度的确定

精密度可以由供需双方协定，在没有协议的情况下，参照表 9-1。

表 9-1 机械采样采、制、化总精密度 (%)

煤炭品种	精密度
精煤	± 0.8
其他煤	$\pm \frac{1}{10} A_d$, 但 ≤ 1.6

精密度确定之后,可以采用多份样法检验精密度是否达到要求。当要求的精密度改变时,采样单元数和每个采样单元的子样数也随之改变,必须重新检验精密度是否达到要求。如果被采煤的变异性增大,也需要重新检验精密度是否达到要求。

4. 煤的变异性

煤的变异性是指煤的不均匀程度,与煤的品种、最大标称粒度、加工混合程度、子样质量等因素有关。表示煤变异性的参数有 V_1 、 V_m 、 V_{PT} , 计算见式(7-10)、式(7-11)和式(7-13)。

5. 采样单元数及采样单元最少子样数

基本采样单元的煤量对于大批量的轮船运煤规定为 5000t; 对于小批量的火车、汽车等运输工具规定为 1000t。一批煤的采样单元数见式(9-1), 即

$$m = \sqrt{\frac{M}{M_0}} \quad (9-1)$$

式中 M_0 ——基本采样单元煤量, t;

M ——实际发运量, t。

采样单元最少子样数的确定有以下三种方法:

(1) 根据煤的变异性、采样精密度来确定。通过实验确定了 V_1 、 V_m 、 V_{PT} , 此时根据间断采样或者连续采样, 分别按式(9-2)或式(9-4)计算采样单元最少子样数。然后通过多份样法核对按计算出来的采样单元最少子样数采样是否达到精密度要求, 如达到, 则方案可行。

连续采样的情况下, 采样单元应采的最少子样数见式(9-2), 即

$$n = \frac{4V_1}{mP_L^2 - 4V_{PT}} \quad (9-2)$$

式中 V_1 ——初级子样方差;

V_{PT} ——制样和化验方差;

P_L ——采样精密度;

m ——采样单元数, 见式(9-1)。

如果 n 的计算值为无穷大或负数, 则说明制样和化验方差偏大, 当已设定的 m 值达不到要求的精密度时, 应调整 m 值, 直到 n 的计算值合适为止。

当以大于基本采样单元煤量(1000t 或 5000t)的一批煤作为一个采样单元时, 按式(9-3)计算子样数, 即

$$n = \frac{4V_1}{mP_L^2 - 4V_{PT}} \sqrt{\frac{M}{M_0}} \quad (9-3)$$

当以小于基本采样单元煤量(1000t 或 5000t)的一批煤作为一个采样单元时, 子样数可按比例递减, 但各子样合并后的总样质量不能少于表 7-12 中规定的最小总样质量, 且子样数不能少于 10 个。

在间断采样的情况下, 必须考虑采样单元方差 V_m , 此时采样单元应采的最少子样数计算见式(9-4), 即

$$n = \frac{4V_1}{uP_L^2 - 4(1-u/m)V_m - 4V_{PT}} \quad (9-4)$$

式中 V_1 ——初级子样方差；

V_m ——采样单元方差；

V_{PT} ——制样和化验方差；

P_L ——采样精密度；

m ——采样单元数；

u ——实际采取的单元数。

如果 n 的计算值为无穷大或负数，则说明制样和化验方差偏大，在已设定的 u 值达不到要求的精密度，应重复设定一个较大的 u 值，直到 n 的计算值合适为止。当 n 的计算值小于 10 时，则取 $n=10$ 个。

(2) 假设 $V_1=20$, $V_m=5$, $V_{PT}=0.2$ ，根据间断采样或者连续采样，分别按式 (9-3) 或式 (9-4) 计算采样单元最少子样数。然后通过多份样法核对按计算出来的采样单元最少子样数采样是否达到精密度要求，如达到，则方案可行。

(3) 对于低流量煤流或静止煤进行非全深度采样时，可按表 9-2 确定采样单元最少子样数。

表 9-2 相应精密度下采样单元最少子样数 (个)

煤炭品种	精密度 (%)	不同采样地点采样单元最少子样数		
		煤流	火车、汽车	煤堆、轮船
精煤	± 0.8	16	22	22
其他煤	$\pm \frac{1}{10}A_d$, 但 >1.6	28	40	40

根据表 9-2 及式 (9-5) 就可以确定一批煤应采的最少子样数，即

$$n = N \sqrt{\frac{M}{M_0}} \quad (9-5)$$

式中 M_0 ——基本采样单元煤量，t；

M ——实际发运量，t；

N ——表 9-2 规定的最少子样数，个。

6. 总样及子样的最小质量

机械采样每动作一次所采集的初级子样质量与采样器的开口尺寸、煤的流量、采样器速度、皮带速度等有关。以下是各种采样方式的初级子样质量。

(1) 落流采样的初级子样质量为

$$m = \frac{Cb \times 10^{-3}}{3.6v} \quad (9-6)$$

式中 C ——煤的流速，t/h；

b ——采样器开口尺寸，mm；

v ——采样器的速度，m/s。

(2) 横过皮带采样的初级子样质量为

$$m = \frac{Cb \times 10^{-3}}{3.6v_b} \quad (9-7)$$

式中 C ——煤的流速, t/h;

b ——采样器开口尺寸, mm;

v_b ——采样器的速度, m/s。

(3) 螺旋采样器采样的初级子样质量为

$$m = \pi d^2 l \rho \quad (9-8)$$

式中 d ——采样器开口直径, m;

l ——采样器长度, m;

ρ ——煤的堆积密度, kg/m³。

大多数机械采样的初级子样质量合并的总样远远大于构成总样的最小质量(见表 7-12 或表 7-13), 为了避免样品量太多, 制样系统对初级子样进行破碎缩分, 但每个子样缩分后的质量应满足绝对最小子样质量要求, 即

$$m_a = d^2 \times 10^{-3} \quad (9-9)$$

式中 d ——被采煤样的最大标称粒度, mm。

如果按式(9-9)规定的绝对最小子样质量合并的总样质量小于总样最小质量的要求, 则应将缩分后子样的质量增加到平均最小子样质量中, 即

$$\bar{m} = \frac{m_g}{n} \quad (9-10)$$

式中 m_g ——被采煤样的最大标称粒度, mm;

n ——采样单元子样数。

7. 移动煤流的机械采样方法

移动煤流机械采样的子样布点方法与移动煤流人工采样基本一致, 可参见第七章相关内容, 不同的地方是出于安全考虑, 人工在移动煤流上采样只推荐落流采样, 而机械采样既可以落流采样, 也可以采用横过煤流采样。

为了使机械采样器能够采到具有代表性的煤样, 落流机械采样器必须满足以下条件:

(1) 机械采样器能够完整地截取一个全断面的子样, 不会有选择地采取或漏采某种品质或某种粒度的样品而造成实质性的偏倚; 有足够的容量使采取的样品能够全部通过; 子样不溢出、不损失; 任何部位不阻塞。

(2) 采样器的前缘与后缘应在同一平面或圆柱面上, 该平面或圆柱面应垂直于煤流的平均轨迹。

(3) 机械采样器以均匀的速度通过煤流, 任一点的切割速度都不能高于基准速度的 5%, 一般来说机械采样器的切割速度在 1.5m/s 以下时不会产生实质性偏倚。

(4) 机械采样器的开口宽度至少为样品最大标称粒度的 3 倍, 最小值为 30mm, 同时机械采样器开口设计应使煤流的各部分通过时间相等。

(5) 能避免样品互相污染, 更换煤种时能清除滞留下来的原先采样的煤。

(6) 能使被采煤的物理化学性能降低到最小,例如水分和煤粉的损失、不同粒度煤的离析等。

(7) 运行的可靠性高,足够牢靠,能在最坏的条件下工作,维修次数少。

横过煤流采样器的技术性能要求如下:

(1) 采样器以与皮带中心线垂直的平面横切煤流,并能截取全断面的煤样,横断面既可以垂直于皮带中心线,也可以与皮带中心线形成一个倾角,见图 9-2 和图 9-3。

(2) 采样器以均匀的速度横切过煤流,各点的速度相差不要超过 10%。

(3) 采样器的开口宽度至少为样品最大标称粒度的 3 倍,最小值为 30mm。

(4) 采样器有足够的容量能够容纳最大煤流下切取的整个断面的子样。

(5) 采样器的边板弧度与皮带的曲率相匹配,使边板和后板与皮带保持最小距离,不直接与皮带直接接触,可以在后板配扫煤刷子或弹性刮板。

8. 静止煤的机械采样

静止煤机械采样的子样布点方法与静止煤人工采样基本一致,可参见第七章相关内容。

静止煤机械采样器的性能要求:

(1) 采样器具有三维方向移动的功能。

(2) 采样点定位准确、可靠。

(3) 采样器有破碎大块煤的能力,能采到全深度煤层的样品。

9. 机械采样装置存在的问题与改进措施

机械采样装置相对于人工采样来说,克服了人工采样的缺点,采样代表性大大地提高,但是机械采样装置在设计 and 运行过程中存在的一些问题也直接影响采样的代表性,以下从机械采样装置相关部件存在的问题进行分析。

横过煤流采样由于其采样器不能直接与皮带接触,否则采样器会划伤皮带或者造成皮带卡死而烧坏皮带驱动电动机,因此采样时会存在留底煤的现象,加上皮带在运行过程中由于负载不同或者偏载等因素,采样器的边板弧度很难与皮带曲率完全匹配,从停皮带采样的现场观察来看,有一些采样器只采到表面一点的煤样,甚至在负载低的情况下出现空采的现象,严重影响采样代表性。目前,解决这个问题的办法是在采样器的后板安装刷子或弹性橡皮刮板,通过刷子或弹性橡皮刮板与皮带接触,一方面将底部的煤刮走,另一方面减少对皮带的刮伤。但是由于刷子或弹性橡皮刮板的刚性难以与钢铁相比,因此能否完全将底煤刮走值得验证。此外,刷子或弹性橡皮刮板在刮煤过程中也容易损坏,有限使用期也不长。通过整形皮带托辊将皮带抬高,有利于提高采样器与煤流的接触面积,增加采样器切割煤流的深度,因此有利于提高采样代表性。由于横过煤流机械采样一般来说初级子样质量小于落流采样,因此制样系统的出力不需要很大,整体体积较小,对安装位置要求不高,适合于旧电厂改造。

采样器的开口尺寸、容积、切割速度是影响落流机械采样代表性的主要因素。采样器的开口尺寸若达不到要求,一些颗粒偏大的煤就被有选择地排斥在外,直接影响代表性;采样器的容积要求能容纳最大煤量时所采集到的初级子样,如果容积太小,则采到的样品就会溢出造成样品损失而采不到一个全断面子样;切割速度增大,则样品进入采样器的倾

斜角增大,采样器的开口有限宽度减小,不利于全断面采样,但切割速度过低,会使初级子样量过大,增加制样系统的负担,并且容易堵煤,还容易从采样器溢出,国标推荐的切割速度为 1.5m/s 。落流机械采样相对横过煤流机械采样更容易实现全断面采样,因此采样代表性相对来说较好些,但是其初级子样质量较大,对制样系统出力要求较高,整体体积较大,较适合于新建电厂。

螺旋采样器在理论上可以对静止煤进行全深度采样,但在实际操作上要做到全深度采样却不现实。一方面,如果螺旋采样器直接接触到火车、汽车等运输工具车厢底部,就很容易将车厢底部钻坏;另一方面,由于车辆摆放位置的高低、车厢内的空间大小等因素,使长度一定的螺杆无法做到全断面采样,可以通过限制载煤车厢的高度和容积以及车辆摆放位置等方式,使螺杆钻至煤层底部后与车厢底部保持最小距离,来提高采样代表性。另外,机械螺杆存在着对一些硬煤、矸石、大块煤采集不到的问题,这些可以通过在螺杆底部安装切割或者破碎大块装置来解决。螺旋采样器存在的另一个问题就是混样,混样是指样品改变时,滞留在制样系统或采样器中样品与后面的样品发生混淆,直接影响样品的代表性。由于当日火车、汽车来煤供煤单位多、矿源多、质量差异大,同时进厂的不同供煤单位的来煤排列无序,仅靠待采煤冲洗一两次不足以将堵煤、积煤冲洗干净,如果前后两个样品质量差异很大,前一个样品对后一个样品的影响就会很大。另外,由于采样时间受到严格限制,不能由于采样耽搁而使运煤车滞留于电厂,往往没有冲洗就开始采另一个样品,混样就更严重了。解决混样的措施如下:对于螺旋式采样器,可以通过螺杆的反转将采样器中的积煤清除出来;对于抓爪式的采样器,可以采用自清洗装置来清除余煤,见图9-9。抓爪式采样器内安装有类似活塞式的卸料器,通过推杆带动将样品推出采样器,相对于通过螺杆的反转,该采样器能够较好解决混样问题。通过螺杆的反转能有效清除采样器内筒壁的积煤,但是对于螺旋之间的积煤比较难以清除,必须辅以待采煤冲洗才能彻底清除所有的积煤。

落煤管也是比较容易发生堵煤的地方,可以通过增大落煤管尺寸、保证落煤管倾斜度不低于 60° (最好为垂直状态)等方法来防止落煤管堵煤。

破碎机、缩分器也是比较容易发生堵煤的部位,特别是对于水分大、黏性强的煤。入料量是造成堵煤的一个因素,制样系统中各级设备之间的出力应互相匹配,若前一级设备的出力大,后一级设备的出力小,则后一级的设备就容易堵煤。在破碎机、缩分器之前安装皮带式给料机或振动料斗,使入料均匀、适量是解决破碎机、缩分器堵煤的常用措施。为了防止铁屑损坏破碎机等电动设备,在给煤机上安装除铁器。在破碎机内部安装刮扫装置或者疏通装置是近年来开发的一种破碎机防堵新技术。图9-10是带有刮扫装置的破碎机,通过刮扫装置将沾在破碎机内壁的堵煤刮落,以达到清堵的目的。图9-11是带有疏通装置的破碎机,疏通装置在电动机的带动下上下移动,来疏松破碎机内的堵煤。

此外,破碎机采用活动盖板便于清堵,破碎机底部采用不锈钢筛板等均是解决堵煤的措施。

缩分器的缩分比越大,其开口尺寸就越小,可以通过多个缩分器串联以减小单个缩分器缩分比的办法来减少堵煤;缩分器的出料口管道保证有较大的倾斜度,以及采用不锈钢

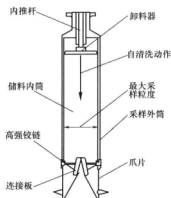


图 9-9 带有自清洗功能的爪爪式采样器

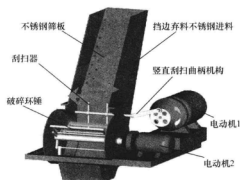


图 9-10 带有刮扫装置的破碎机

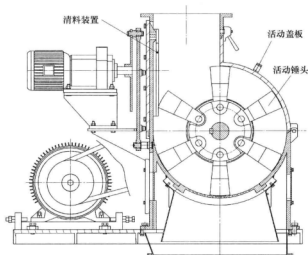


图 9-11 带疏通装置的破碎机

板材也有利于防止堵煤。

在皮带式给煤机上安装二次刮板式采样器代替缩分器也是解决堵煤的有效措施，但是该类缩分器由于容易出现留底煤的问题而易出现偏倚。图 9-12 为皮带链刮板缩分装置结构示意图，由于皮带上采用了托板机构，使皮带平整，刮板采用链条传动，形成了直线的刮扫方式，有效解决了留底煤问题，提高了缩分的代表性。

在破碎出料口、缩分器上游安装的物料整流混匀装置有利于提高样品的均匀性和制样的代表性。图 9-13 为物料整流混匀装置，它采用搅拌的方式使样品混合均匀。

弃煤的处理方法通常采用自排方式，弃煤排至下一级皮带或者采用提升装置送回原皮带。但当处理量大且水分含量高时，采用提升装置则容易发生堵煤、漏煤现象。

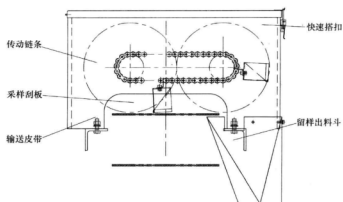


图 9-12 皮带链刮板缩分装置结构示意图

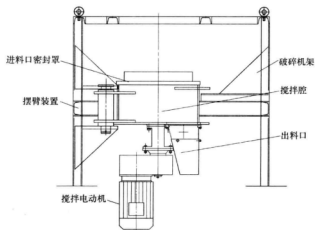


图 9-13 物料整流混匀装置

样品在制样系统中，由于破碎、缩分过程中气流扰动、摩擦生热等原因而造成水分损失。此外，诸如轮船运煤由于卸煤时间有时长达 3~4 天，样品在集样桶中存放时间长也会造成水分大量损失。样品全水分的高低直接影响低位发热量，进而影响煤炭计价，据有些电厂不完全统计，全水分损失有时高达 2%~3%，对低位发热量影响达到 800~900MJ/kg，对煤炭计价产生严重影响。针对水分损失问题，在破碎机选择方面，应选用转速较慢、密封性好的机器，在破碎、缩分过程中尽量减少扰动气流产生。全水样应减少存放时间，如果必须长时间存放，应将样品先进行称量，将样品水分的途中损失补充到全水分中。

第二节 机械采样机性能鉴定试验

机械采样机的性能鉴定内容包括采/制样的代表性、整套设备运行的可靠性、水分损失率和水分适应性。机械采样机的广泛应用使动力用煤的采样代表性大大提高,但是设备在制造和应用过程中存在的一些缺陷直接影响采样代表性。如前面所述,横过煤流采样如果要全断面采样,采样器必须直接接触皮带,这样就会刮伤皮带,其安全性和采样代表性是两个互相矛盾的问题;又如螺旋式采样器容易将大块煤、煤矸石、硬煤挤开以及混样问题也影响了采样代表性。堵煤使整套设备运行的效率下降,水分高低又是造成堵煤的重要因素,水分含量越高越容易堵煤;样品在制样系统中由于摩擦生热、搅动气流使样品水分损失,而水分的变化又影响煤炭计价。以上这些问题都是机械采样机在应用过程中经常出现的问题,可通过鉴定试验对整机性能作出合理评价,并且根据实际情况提出改进意见。

在所有的采、制、化方法中,误差总是存在的,因此其测量结果总会偏离真值,而测定结果与真值的绝对偏倚无法测定,只能对测定结果的精密度进行估算。精密度用于表征一系列测定结果之间的符合程度,当它用某一特征参数来表示时,实际就是用该特征参数表示的一系列测定结果的极差。而这一系列测定结果的平均值与某一可接受参比值之间的偏离程度就是偏倚。可见精密度、偏倚是考量采样代表性的两个重要因素,精密度表征的是最大允许随机误差,而偏倚表征的是采样系统的系统误差。当机械采样装置不存在实质性偏倚,同时采样精密度符合要求时,则采样结果具有代表性,因此精密度和偏倚试验是整个机械采样装置性能验收试验中最重要的两部分试验。

一、精密度试验

精密度试验常用的方法有双份样法和多份样法。顾名思义,双份样法只采取两个分样,而多份样法须采取多个分样,然后对这些分样测定结果的精密度进行估算。双份样法和多份样法各自的用途不同,双份样法用于核对待已有采样系统所采取采样方案的精密度能否达到期望的精密度要求,而多份样法是对某一特定批煤从实际结果来估算其所能达到的精密度。

1. 双倍子样数双份样法

(1) 采样方法。在每个采样单元采取 2 倍于正常子样数 n_0 的子样,对于煤流采样相当于将采样时间间隔缩短 1/2,例如原来的采样时间间隔为 5min,增加 1 倍子样数后采样时间间隔为 2.5min。将原来子样集中收集作为“A 样”,增加的子样集中收集作为“B 样”,操作见图 9-14,每个采样单元收集到 A、B 一对分样,采用交叉采样方法所采集到的两个分样的所有子样均能够均匀分布在整个采样单元中,因此两个分样均能代表该采样单元的平均质量。依此类推,在同一批煤的至少 10 个采样单元或同一种煤的至少 10 批煤中取不少于 10 对分样。从经济、简便的角度出发,选择时间间隔方式的较多,采样单元的选择可以为起始采样单元煤量(如 1000t)或者一天的来煤量等。将采集到的至少 10 对分样(共 20 个分样)分别用密封容器装好并编号,如 A1、B1、A2、B2、…。

(2) 制样方法。将所收集到的分样分别按国标规定的制样方法制成粒度为 0.2mm 的

一般分析样品, 留取 700g 粒度为 3mm 的样品作为存查样品。

(3) 化验方法。按国标规定的化验方法分别测定各分样的 A_{ad} 及 M_{ad} , 将 A_{ad} 换算为 A_d 。

(4) 精密度估算和判定。分别将每个采样单元的 A 样和 B 样的 A_d 值相减, 得到两者之间的偏差值 d , 即

$$d_i = A_i - B_i \quad (9-11)$$

式中 A_i ——某一采样单元 A 样的 A_d 值;

B_i ——某一采样单元 B 样的 A_d 值。

总共得到至少 10 对差值, 差值之间的标准偏差计算公式为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n_p}} \quad (9-12)$$

式中 d_i ——某一采样单元双份样之间的差值;

n_p ——双份样对数。

在 95% 的概率下, 单个采样单元的精密度假取标准偏差的 2 倍, 即

$$P = 2S \quad (9-13)$$

m 个采样单元的平均精密度假计算公式为

$$P = \frac{2S}{\sqrt{m}} \quad (9-14)$$

根据估算的点精密度假 P 和计算因数 a_1 、 a_0 (与自由度 f 有关, 见表 9-3) 计算出精密度的置信范围, 即

$$\text{上限} = a_1 P \quad (9-15)$$

$$\text{下限} = a_0 P \quad (9-16)$$

将期望的采样精密度假 P_0 (指国标规定的精密度假或制定采样方案时双方约定的精密度假) 与估算的采样精密度假进行比较: 若 $P_0 \leq a_1 P$, 则采样精密度假不符合要求; 若 $P_0 \geq a_0 P$, 则采样精密度假优于期望的采样精密度假; 若 $a_1 P < P_0 < a_0 P$, 则采样精密度假符合要求, 但是如果置信范围很宽, 并且 $a_0 P$ 大于最差允许精密度假 P_w (指国标规定的最差允许精密度假或双方约定的最差允许精密度假, 对于其他煤 $P_w = 1.6$), 则不能立即下结论, 而是需要进一步试验。按同样方法采集 10 对双份样, 将试验结果与原试验结果合并, 重新计算精密度假和置信范围, 此时自由度 f 增大, 置信范围缩小, 直至 P_w 大于 $a_0 P$ 或者落在置信范围之外。对于落在置信范围之外的情况, 须调整采样方案。

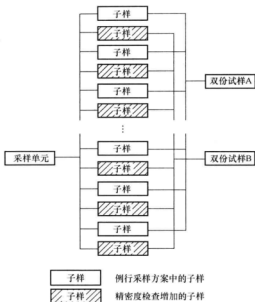


图 9-14 双份子样数双份样法采样程序示例

表 9-3 精密度范围计算因数

f (自由度)	5	6	7	8	9	10	15	20	25	50
上限因数 a_1	0.62	0.64	0.66	0.68	0.69	0.70	0.74	0.77	0.78	0.84
下限因数 a_u	2.45	2.20	2.04	1.92	1.83	1.75	1.55	1.44	1.38	1.24

【例 9-1】一组机械采制装置的精密度试验结果见表 9-4。

表 9-4 双倍子样数双份样法干燥基灰分测定结果 (%)

试样对号	A_d		$d_i = A_i - B_i $	d_i^2
	A	B		
1	4.88	4.91	0.04	0.001 6
2	5.15	6.12	0.97	0.940 9
3	2.89	3.15	0.26	0.067 6
4	4.19	4.05	0.14	0.019 6
5	5.30	5.16	0.14	0.019 6
6	6.90	6.74	0.16	0.025 6
7	6.03	5.91	0.12	0.014 4
8	8.18	8.76	0.58	0.336 4
9	5.82	6.16	0.34	0.115 6
10	5.12	5.34	0.22	0.048 4
$\sum_{i=1}^n d_i^2$	1.589 7	\bar{A}_d	5.82	

解 统计分析如下:

由表 9-4 计算灰分测定标准偏差, 即

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n_p}} = \sqrt{\frac{1.589 7}{2 \times 10}} = 0.281 9$$

单个采样单元的精密度的

$$P = 2S = 0.563 8$$

m 个采样单元的精密度的

$$P = \frac{2S}{\sqrt{m}} = 0.178 3$$

$$\text{精密度上限} = a_1 P = 0.70 \times 0.178 3 = 0.124 8$$

$$\text{精密度下限} = a_u P = 1.75 \times 0.178 3 = 0.312 0$$

因此, 该批煤在 10 个采样单元的条件下, 实际精密度置信范围在 0.124 8~0.312 0 之间, 而按国家标准 $P_0 = \frac{1}{10} A_d = 0.582$, 可见 $P_0 > a_u P$, 采样精密度优于期望的采样精密度。

2. 例行子样数双份样法

该方法的精密度估算和核验程序与双倍子样数双份样法相同, 仅是试样对的合成和精密度的计算有差异。

采样方法: 在每个采样单元采取例行子样数 n_0 的子样, 子样数没有增加, 按照采样次序, 将“单数”子样合成一个分样, “双数”子样合成另一个分样, 构成一个双份样, 每个分样由 $n_0/2$ 个子样组成, 采样程序见图 9-15。重复此操作, 在同一批煤的至少 10 个采样单元或同一种煤的至少 10 批煤中取不少于 10 对分样。

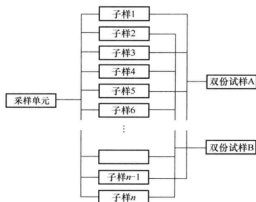


图 9-15 例行子样数双份样法采样程序

精密度估算: 由 $n_0/2$ 个子样组成的双份样的标准偏差、单个采样单元精密度计算见式 (9-17) 和式 (9-18), 即

$$S_{n_0/2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{2n_p}} \quad (9-17)$$

$$P_{n_0/2} = 2S_{n_0/2} \quad (9-18)$$

式中 d_i ——某一采样单元双份样之间的差值;

n_p ——双份样对数。

然后, 计算由 n_0 个子样组成一份样的精密度, 即

$$P_{n_0} = \frac{P_{n_0/2}}{\sqrt{2}} \quad (9-19)$$

m 个采样单元的精密度计算公式为

$$P_{n_0} = \frac{P_{n_0/2}}{\sqrt{2} \sqrt{m}} \quad (9-20)$$

3. 多份样法

采样方法: 按采样方案将一批煤分为 m 个采样单元, 每个采样单元采取 n 个子样, 然后将 $n \times m$ 个子样轮流交替放入 j 个容器中, 合并为 j 个分样, 要求 j 不小于 m , 而且不小于 10, 并将收集到的 j 个分样分别进行编号, 如 A、B、C、…。

根据国标规定的方法将所有分样制成 0.2mm 的一般分析样品, 并留取粒度为 3mm 的作为存查样品。测定各分样的 A_{ad} 及 M_{ad} , 利用 M_{ad} 将 A_{ad} 换算为 A_d , 并按式 (9-21) 和式 (9-22) 估算总体标准差和精密度, 即

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (9-21)$$

$$P = \frac{2S}{\sqrt{j}} \quad (9-22)$$

式中 x_i ——各个分样的 A_d 测定结果；

j ——分样的数目。

由表 9-3 查出精密度的计算因数，则可以计算出精密度置信范围。

【例 9-2】表 9-5 为某一特定批煤采用多份样法的测定结果。

表 9-5 某一特定批煤采用多份样法的测定结果 (%)

试样号	A_d	A_d^2	试样号	A_d	A_d^2
A	15.8	249.64	G	17.1	292.41
B	16.7	278.89	H	17.5	306.25
C	17.2	295.84	I	16.4	268.96
D	16.9	285.61	J	16.9	285.61
E	15.6	243.36	总和	166.9	2788.81
F	16.8	282.24			

解 统计分析如下：

由表 9-5 可知 $j=10$ ，计算其在分测定标准偏差为

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n}}{n-1}} = \sqrt{\frac{2788.81 - \frac{166.9^2}{10}}{10-1}} = 0.200$$

$$P = \frac{2S}{\sqrt{j}} = \frac{2 \times 0.200}{\sqrt{10}} = 0.126$$

查表 9-3 知：当自由度为 10 时， $a_1 = 0.70$ ， $a_0 = 1.75$ ，因此精密度置信范围为 0.266~0.665。

4. 采样方案的调整

经过精密度核验之后，如果精密度不符合要求，则必须对采样方案进行调整，根据试验得到精密度，计算初级采样方差，即

$$V_1 = \frac{m t_0 p^2}{4} - n_0 V_{PT} \quad (9-23)$$

式中 p ——试验所得的精密度（非期望精密度）；

n_0 ——原采样方案子样数；

V_{PT} ——原制样和化验方差。

求出新的初级采样方差后，重新计算新采样方案每个采样单元应采的子样数，重新设计煤流采样和静止煤采样方案，并对新方案进行精密度核验，直到满意为止。

二、偏倚试验

偏倚试验的原理是将用被试验的采样系统或其部件采取的试样与用参比方法采取的试样构成试样对，然后计算每对试样之间的差值，并进行统计分析，最后用 t 检验进行

判定。

参比方法必须是一种本质无偏倚的方法，常用的有停皮带采样法和人工钻孔法两种。停皮带采样法是在停止的皮带上截取一个全横截段作为一个子样，这是唯一能将所有颗粒都采到的采样方法。从而不存在偏倚，往往可作为其他采样方法的参比方法。停皮带采样法子样采取是将如图 9-16 所示的采样框放在停止的煤流上，将采样框的边板插入煤流直到底缘与皮带接触，然后将两个边板之间的煤全部收集起来。采样框的宽度要求为最大标称粒度的 3 倍且不小于 30mm，边板底缘的弧度与皮带的弧度相近。停皮带采样点最好布置在初级采样点前面或者布置在后面未扰动部分，位置与初级采样点尽量靠近。

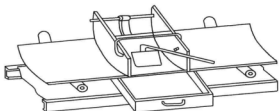


图 9-16 停皮带采样框

人工钻孔法是在螺旋采样器取样点旁边（尽量靠近但不交叉）、煤的状态未被扰动的地方垂直插入一根直径与螺旋采样器相等的圆筒，将筒内煤取出作为试样。取样时，从上到下插入圆筒，插入一定深度取一部分样，直到底部为止，然后将全部的样品合并为一个子样。阻挡圆筒插入的煤粒，可以采用左半圆取、右半圆舍的方式（或相反），开始采用什么方式取舍，整个过程就采用什么方式取舍。煤流采样的参比方法一般采用停皮带采样法；而静止煤的参比方法既可采用停皮带采样法，也可以采用人工钻孔法。如果采用停皮带采样法，则可以采用以下两种方式：

（1）在装车（船）的皮带上采取停皮带总样（由全部停皮带子样构成），与装车后用螺旋采样器或其他采样器采取的总样构成一个试样对，构成总样的子样数分别按照煤流采样和静止煤采样计算。

（2）先用螺旋采样器或其他采样器在车（船）上采取总样，然后将煤转到皮带上再采取停皮带总样。

分系统或部件的参比方法选择：初级采样器偏倚试验的参比方法与整系统偏倚试验的参比方法相同，也采用停皮带采样和人工钻孔法，但是单独试验初级采样器比较麻烦，不仅要将样品卸到采样系统之外处理，在短时间内还要处理大量煤样。而缩分器、破碎机等部件的偏倚试验一般在采样系统运行的情况下，采用预先检定有效的采样器在入料流、弃料流、出料流中采样对比的方法，例如缩分器以缩分后的试样与弃样按缩分比混合而成的样品作为参比样，破碎机以入料流和出料流对比。不同试验对象的偏倚试验，其试样对的构成如下：

（1）整系统的偏倚试验：由采样系统的最后试样与停皮带采取的人工样或人工钻孔法采取的人工样构成试样对。

（2）初级采样器的偏倚试验：由初级采样器采取的初级子样与停皮带采取的人工样或人工钻孔法采取的人工样构成试样对。

（3）破碎设备的偏倚试验：由破碎前和破碎后采取的试样构成。

（4）分系统与缩分器的偏倚试验：由以下方法之一采取的试样构成：

- 1) 由入料流和出料流采取的煤样。
- 2) 从出料流和弃料流采取的煤样。
- 3) 收集全部出料和全部弃料所构成的试样。

试样对中的每个试样可以由单个子样构成,也可以是由多个子样组成的总样构成。当成对试样由单个子样构成时,它们的采样点尽可能接近但不交叉;当成对试样由总样构成时,要求采取总样的煤量一致,同时构成的系统样与参比样要求子样数固定不变,而且两个成对试样的子样最好一致。从工作量来说,成对试样由单个子样构成时,工作量相对较小,试验时间相对较短,并且机械采样过程的随机更容易表现出来。因此,目前很多偏倚试验以单个子样构成成对试样为主。

任何采样、制样和化验程序都存在随机误差,因此没有任何一个统计试验能证明不存在偏倚,只能确定是否存在没有大于一定程度的偏倚,这个偏倚值就定义为最小检测偏倚,也就是实际测量中的最大允许偏倚。对于一个统计程序,必须能够检出的偏倚不大于最大允许偏倚 B ,因此在偏倚试验之前必须先确定最大允许偏倚 B 。最后判定的统计分析为 t 检验,如果试验证明被试验的采样系统与参比方法观测值的差值明显小于 B ,则采样系统或部件不存在偏倚。采样系统采样所产生的偏倚既与来煤的质量密切相关,也与采样系统的性能有关。偏倚表征的是采样系统的系统误差,而对于不同煤种和不同类型的采样系统其最大允许偏倚的确定决定了偏倚试验中采样机是否合格的尺度。GB/T 19494.3—2004 尚未制定适应我国煤质情况的 B 值参考值,使采样系统的偏倚性能没有统一的判据。GB/T 19494.3—2004 中对最大允许偏倚 B 的确定作了以下规定:

(1) 有关各方协调商议确定。

(2) 通过试验确定可能产生的最大允许偏倚 B ,例如取 10% 最大颗粒被排斥时所产生的偏倚为最大允许偏倚 B 。

(3) 参照国际标准要求,最大允许偏倚 B 取 0.2% 或 0.3% (包括全水分和灰分)。

以上规定 (1) 在实际工作中容易引起争议,所出具鉴定证书的法律效力不强;规定 (3) 是参照国际标准要求,由于国际上大部分国家在煤炭贸易上要求严格,例如煤的颗粒均匀,并且煤质均匀,而我国大部分煤炭的煤质均匀程度差,若参照国际标准要求偏严;规定 (2) 需要大量的试验来确定。目前,有一些专家对最大允许偏倚 B 进行了深入的研究,提出了一些适用于我国煤质情况的最大允许偏倚 B 可供参考,见表 9-6。

表 9-6 机械化采样最大允许偏倚 B (%)

煤 种	灰分最大允许偏倚			全水分最大允许偏倚
精煤	0.5			
其他洗煤	0.8			
筛选煤	0.8 ($A_d<15\%$)	1.1 (15% $\leq A_d\leq 30\%$)	1.5 ($A_d>30\%$)	
原煤	1.0 ($A_d<15\%$)	1.3 (15% $\leq A_d\leq 30\%$)	1.8 ($A_d>30\%$)	0.8



偏倚试验最好用同一煤源的煤来进行,选择预计会使采样系统产生偏倚的煤来进行,这就要求采用粒度范围宽、各粒级煤样的灰分相差较为明显的煤进行试验。试验参数可以用于干燥基灰分、全水分或者其他参数,一般只采用干燥基灰分、全水分就足够了。干燥基灰分的偏倚由粒度分布误差构成,而全水分偏倚的因素很多,例如粒度分布、破碎时的水分损失、系统内空气流动过大、各部件之间的结合不严密、样品存放时间过长等,因此以全水分作为试验参数时,要特别注意水分损失。

为了保证试验结果统计分析的有效性,要求被统计分析的变量呈正态分布,并有统计的一致性,其测量误差有独立性。作偏倚试验时必须保证观测对(即试样对)数满足要求,以保证通过 t 检验时有关偏倚判定结果的准确性。如发现观测对数不切实际,则应减小组内方差,例如使机械采样点与人工停带采样点靠近或者减少制样误差。如果结果不能改进,应增加试样的子样数,如果还是不能解决,应考虑最大允许偏倚 B 的设置。观测对数可以从同类煤炭的试验资料求得,如果没有资料,开始可先取20对,然后通过标准差与预定的最大允许偏倚 B 检验是否足够,如果不够,应增加观测对数直到足够为止。但最好一次采够,以免由于两次采样的条件和煤质变化而使两组数据失去一致性而不能合并。

(一) 采样

1. 全系统偏倚试验采样

(1) 移动煤流的采样:设定采样时间间隔,启动皮带供煤。启动采样系统,当初级采样器采到一个子样后,立即停止皮带,按照上述停皮带采样方法在初级子样采样点的前面(或后面)、煤流未被扰动的位置采取一个人工对比样,并收入容器中,同时收集采样系统最后缩分阶段缩分后的试样,两者构成一组试样对。依此类推,采集足够的试样对并编号,如人工样编为 R_1 、 R_2 、 \dots ,自动样编为 A_1 、 A_2 、 \dots 。当采用总样对时,将整个采样单元停皮带采取的人工样全部收集到同一容器中构成参比试样,同时将整个采样单元最后缩分阶段缩分后的子样收集到同一容器中构成系统试样,两者构成成试样对。同样操作,直到采取了要求数量的试样对为止。

(2) 静止煤的采样:可以按以下几个方法采取试样对。

1) 于车厢中部煤炭颗粒分布较均匀的位置,用采样器采取一个全深度或者深度分层子样,并通过其制样系统制成实验样品。当采样器钻到预定的位置时,不要马上提起,在其旁边煤炭状态未扰动的位置,分步插入一个直径与采样器相等的圆筒,每插入一定深度取出一部分样品,直到圆筒插到底部,将圆筒中的样品全部取完为止,然后将全部的样品合并为一个参比子样,两者构成一个试样对。同样操作,直到采取了要求数量的子样对为止。

2) 用皮带机往车厢中装煤,以1000t或一个发货量为一个采样单元,根据国家标准,在皮带上按时间基或质量基采取停皮带子样,将所有子样合并为一个参比总样。装车后,用螺旋采样器等静止煤采样器按静止煤的机械采样方法在车厢中采取一个总样,两者构成一组试样对。同样操作,直到采取了要求数量的总样对为止。

3) 与方法2)一样,先在车厢中用静止煤采样器采取一个总样,然后将煤转移到皮

带上,从移动煤流中采取停皮带总样。

2. 初级采样器偏倚试验采样

采样方法与全系统偏倚试验采样方法基本相同,只是将样品转移到系统外,样品不通过制样系统制样,参比子样的制样也是如此。

3. 分系统或部件偏倚试验采样

(1) 缩分器偏倚试验可以按以下两种方法进行采样:

1) 在采样系统运转的条件下,用两个精密度和偏倚符合要求的采样器,分别对供入缩分器的每个子样或总样(或缩分后的弃样)以及子样或总样的留样按时间基或质量基进行采样,两者构成一个试样对。采样时,每个子样(或其弃样)和子样留样至少切割4次,而且入料和出料的切割周期应错开。同样操作,直到采取了要求数量的子样对为止。

2) 最后阶段的缩分器:在采样系统正常运行的情况下,分别收集每个子样或总样的全部留样和弃样,并准确称量,两者构成一组试样对。同样操作,直到采取了要求数量的试样对为止。

(2) 破碎机偏倚试验可以按以下两种方法进行采样:

1) 在采样系统运转的条件下,用两个精密度和偏倚符合要求的采样器,分别对供入破碎机的每个子样或总样以及子样或总样的出样按时间基或质量基进行采样,入料样与出料样构成一个试样对。采样时,每个子样(或其弃样)和出样至少切割4次。同样操作,直到采取了要求数量的试样对为止。

2) 在采样系统运转的条件下,交替收集进入破碎机和从破碎机出来相继子样,两者构成试样对。同样操作,直到采取了要求数量的试样对为止。

(3) 制样系统整体偏倚试验采样:在采样系统运转的条件下,全部收集每个子样或总样的留样以及各阶段的弃样,并准确称量,留样和各阶段弃样的合并样构成试样对。同样操作,直到采取了要求数量的试样对为止。

(二) 制样和化验

样品的制样和化验方法在其他章节已经详细介绍,这里不再重述。将以上采集到的一系列成对试样分别制成粒度为13mm或6mm的全水分分析样以及粒度为0.2mm的一般分析样品。化验项目包括全水分、空气干燥基水分、空气干燥基灰分,将空气干燥基灰分换算为干燥基灰分。

(三) 结果统计分析

1. 基本统计

设定试验系统或部件的测定值为 A_i ,参比方法的测定值为 R_i , $i=1, 2, 3, \dots, n$,其中 i 为序数, n 为总对数。每对试样的差值 d_i 、参比方法的平均值 \bar{R}_i 、差值的平均值 \bar{d}_i 、差值标准差 S_d 的计算公式为

$$d_i = A_i - R_i \quad (9-24)$$

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n} \quad (9-25)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (9-26)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n d_i)^2}{n}}{n-1}} \quad (9-27)$$

2. 离群值检验

离群值的形成原因：数据中存在随机变化的极差、计算和记录的误差、偏离规定程序的过失偏离。判断离群值的统计准则采用科克伦最大方差准数，公式为

$$C = \frac{d_{\max}^2}{\sum_{i=1}^{n_p} d_i} \quad (9-28)$$

式中 n_p ——差值组中的试样对数；

d_{\max} ——一组差值中的最大值。

表 9-7 给出在 95% 的置信概率下， n 为 20~40 的科克伦准数临界值。如果 C 的计算值大于表中的临界值，则 d_{\max} 为临界值。剔除了一个离群值后，继续对剩余的数据是否有离群值进行判断，如果判断结果为离群值，则应继续将后面的离群值剔除，一直到无离群值为止。

表 9-7 科克伦最大方差检验临界值

n	95%的置信概率	n	95%的置信概率	n	95%的置信概率
20	0.480	27	0.391	34	0.332
21	0.465	28	0.382	35	0.325
22	0.450	29	0.372	36	0.316
23	0.437	30	0.363	37	0.312
24	0.425	31	0.355	38	0.306
25	0.413	32	0.347	39	0.300
26	0.402	33	0.339	40	0.294

3. 所需试样对数的估算

所需试样对数的估算可以根据式 (9-29) 计算试样因数 g ，然后从表 9-8 中查出最少观测对数 n_{PR} 。公式为

$$g = \frac{B}{S_d} \quad (9-29)$$

式中 B ——预先设定的最大允许偏倚；

S_d ——试样对的标准差。

由于在试验之前不可能知道试样对的 S_d 值, 因此可以借助以往的经验资料先暂定一个 S_d 值, 计算出观测对数 n_p ; 如果无经验资料, 可先取至少 20 对。为了避免再补充的样品产生数据合并的问题, 可以采用一个比实际测定值大的 S_d 值计算出一较小的 g 值, 以期一次采集足够的试样对数。

表 9-8 计算最少观测对数的试样因数 g

n_{pR}	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	>1.295	1.218	1.154	1.099	1.051	1.009	0.971	0.938	0.907	0.880
20	0.855	0.832	0.810	0.790	0.772	0.755	0.739	0.724	0.710	0.696
30	0.684	0.672	0.660	0.649	0.639	0.620	0.620	0.611	0.602	0.594
40	0.586	0.579	0.571	0.564	0.558	0.551	0.545	0.539	0.533	0.527
50	0.521	0.516	0.511	0.506	0.501	0.496	0.491	0.487	0.483	0.478
60	0.474	0.470	0.466	0.463	0.459	0.455	0.451	0.448	0.445	0.441
70	0.438	0.435	0.432	0.429	0.426	0.423	0.420	0.417	0.414	0.411
80	0.409	0.406	0.404	0.401	0.399	0.396	0.394	0.392	0.389	0.387
90	0.385	0.383	0.380	0.378	0.376	0.374	0.372	0.370	0.368	0.366

试验结束后, 由实测的 S_d 值计算试样因数 g , 从表 9-8 中查出新的 n_{pR} , 如果 $n_p \geq n_{pR}$ 可继续进行统计, 若 $n_p < n_{pR}$, 则可能要补充煤样。此时, 先由实测 S_d 值计算 B' , 即

$$B' = g \times S_d \quad (9-30)$$

式中 g ——由实采的试样对数查表 9-8 所得;

S_d ——实测的试验对标准差。

如果 B' 能够代替 B , 则不用补充煤样, 否则必须补充采样。补充样品对数为 $n_{pR} - n_p$, 如果需要补充的对数少于 10 对, 则最少应补充 10 对, 并且得到补充试样结果后, 计算其平均值、差值的标准差, 进行离群值检验, 然后检验原数据组与补充数据组的一致性, 如果满意, 则可以将两组数据合并, 继续下一步的统计分析。

4. 原数据组与补充数据组的一致性检验

(1) 方差一致性检验。

由式 (9-31) 计算出原数据组与补充数据组的方差之比 F_c , 即

$$F_c = \frac{V_1}{V_2} \quad (9-31)$$

式中 V_1 ——大方差组的方差;

V_2 ——小方差组的方差。

根据 V_1 和 V_2 对应的观测数 n_1 和 n_2 , 从表 9-9 中查出横排自由度为 $(n_1 - 1)$ 和竖排自由度为 $(n_2 - 1)$ 的 F 值。若 $F_c < F$, 则两组数据来自一个共同方差的总体, 两组数据可以合并; 若 $F_c \geq F$, 则两组数据不一致, 不能合并。

表 9-9

95%置信概率下的 F 值

$f_1 \backslash f_2$	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
9	3.179	3.137	3.102	3.073	3.048	3.025	3.006	2.989	2.974	2.960
10	3.020	2.978	2.943	2.913	2.887	2.865	2.845	2.828	2.812	2.798
11	2.896	2.854	2.818	2.787	2.761	2.739	2.719	2.701	2.685	2.671
12	2.796	2.753	2.717	2.687	2.660	2.637	2.617	2.599	2.583	2.568
13	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577	2.554	2.533	2.515	2.499	2.484
14	2.646	2.602	2.656	2.534	2.507	2.484	2.463	2.445	2.428	2.413
15	2.588	2.544	2.507	2.475	2.448	2.424	2.403	2.385	2.368	2.353
16	2.538	2.494	2.456	2.425	2.397	2.373	2.352	2.333	2.317	2.302
17	2.494	2.450	2.413	2.381	2.353	2.329	2.308	2.289	2.272	2.257
18	2.456	2.412	2.374	2.342	2.314	2.290	2.269	2.250	2.233	2.217
19	2.423	2.378	2.340	2.308	2.280	2.256	2.234	2.215	2.218	2.182
20	2.393	2.348	2.310	2.278	2.250	2.225	2.203	2.184	2.167	2.151
21	2.366	2.321	2.283	2.250	2.222	2.197	2.176	2.156	2.139	2.123
22	2.343	2.297	2.259	2.226	2.198	2.173	2.151	2.131	2.114	2.096
23	2.320	2.275	2.236	2.204	2.175	2.150	2.128	2.109	2.091	2.075
24	2.300	2.255	2.216	2.183	2.155	2.130	2.108	2.088	2.070	2.054
25	2.282	2.236	2.198	2.165	2.136	2.111	2.089	2.069	2.051	2.035
26	2.265	2.220	2.181	2.148	2.119	2.094	2.072	2.052	2.034	2.018
27	2.250	2.204	2.166	2.132	2.103	2.078	2.056	2.036	2.018	2.002
28	2.236	2.190	2.151	2.118	2.089	2.064	2.041	2.021	2.003	1.987
29	2.223	2.177	2.138	2.104	2.075	2.050	2.027	2.007	1.989	1.973
30	2.211	2.165	2.126	2.092	2.063	2.037	2.015	1.995	1.976	1.960
35	2.161	2.114	2.075	2.041	2.012	1.986	1.963	1.942	1.924	1.907
40	2.124	2.077	2.038	2.003	1.974	1.948	1.924	1.904	1.885	1.868
45	2.096	2.049	2.009	1.974	1.945	1.918	1.895	1.874	1.855	1.838
50	2.073	2.026	1.986	1.952	1.921	1.895	1.871	1.850	1.831	1.814
55	2.055	2.008	1.968	1.933	1.903	1.876	1.852	1.831	1.812	1.795
60	2.040	1.993	1.952	1.917	1.887	1.860	1.836	1.815	1.796	1.778

续表

$f_1 \backslash f_2$	19	20	21	22	23	24	25	26	27
9	2.948	2.936	2.926	2.917	2.908	2.900	2.893	2.886	2.880
10	2.785	2.774	2.764	2.754	2.745	2.737	2.730	2.723	2.716
11	2.658	2.646	2.636	2.626	2.617	2.609	2.498	2.490	2.484
12	2.555	2.544	2.533	2.523	2.514	2.505	2.412	2.405	2.398
13	2.471	2.459	2.448	2.438	2.429	2.420	2.341	2.333	2.326
14	2.400	2.388	2.377	2.367	2.357	2.349	2.280	2.427	2.263
15	2.340	2.327	2.316	2.306	2.296	2.288	2.227	2.220	2.212
16	2.288	2.275	2.264	2.254	2.244	2.235	2.181	2.174	2.167
17	2.243	2.230	2.219	2.208	2.199	2.190	2.141	2.138	2.126
18	2.203	2.191	2.179	2.168	2.159	2.150	2.141	2.133	2.126
19	2.168	2.155	2.144	2.133	2.123	2.114	2.160	2.098	2.090
20	2.137	2.124	2.112	2.102	2.092	2.082	2.074	2.066	2.059
21	2.109	2.096	2.084	2.073	2.063	2.054	2.045	2.037	2.030
22	2.084	2.071	2.059	2.048	2.038	2.028	2.020	2.011	2.004
23	2.051	2.048	2.036	2.025	2.014	2.005	1.996	1.988	1.980
24	2.040	2.027	2.015	2.003	1.993	1.984	1.975	1.967	1.959
25	2.021	2.007	1.995	1.984	1.974	1.964	1.955	1.947	1.939
26	2.003	1.990	1.987	1.966	1.956	1.946	1.937	1.929	1.921
27	1.987	1.974	1.961	1.950	1.940	1.930	1.921	1.919	1.905
28	1.972	1.959	1.946	1.935	1.924	1.915	1.906	1.897	1.889
29	1.958	1.945	1.932	1.921	1.910	1.901	1.891	1.883	1.875
30	1.945	1.932	1.919	1.908	1.897	1.887	1.878	1.870	1.682
35	1.892	1.878	1.866	1.854	1.843	1.833	1.824	1.815	1.807
40	1.853	1.839	1.826	1.814	1.803	1.793	1.783	1.775	1.766
45	1.823	1.808	1.795	1.783	1.772	1.762	1.752	1.743	1.735
50	1.798	1.784	1.771	1.768	1.748	1.737	1.727	1.718	1.710
55	1.779	1.764	1.751	1.739	1.727	1.717	1.707	1.698	1.689
60	1.763	1.748	1.735	1.722	1.887	1.711	1.690	1.681	1.672

续表

$f_1 \backslash f_2$	28	29	30	35	40	45	50	55	60
9	2.874	2.869	2.864	2.842	2.826	2.813	2.803	2.784	2.878
10	2.710	2.705	2.700	2.678	2.661	2.648	2.637	2.628	2.621
11	2.582	2.576	2.570	2.548	2.531	2.517	2.507	2.498	2.490
12	2.478	2.472	2.466	2.443	2.426	2.412	2.401	2.392	2.387
13	2.392	2.386	2.380	2.357	2.339	2.325	2.314	2.304	2.297
14	2.320	2.314	2.306	2.284	2.266	2.252	2.240	2.231	2.223
15	2.295	2.253	2.247	2.223	2.204	2.190	2.178	2.168	2.160
16	2.206	2.200	2.194	2.169	2.151	2.136	2.124	2.114	2.106
17	2.160	2.154	2.148	2.123	2.104	2.089	2.077	2.067	2.058
18	2.119	2.113	2.107	2.082	2.063	2.048	2.035	2.025	2.017
19	2.084	2.077	2.071	2.046	2.026	2.011	1.999	1.988	1.980
20	2.052	2.045	2.039	2.013	1.994	1.978	1.966	1.955	1.946
21	2.023	2.016	2.010	1.984	1.954	1.949	1.936	1.925	1.916
22	1.997	1.990	1.984	1.958	1.938	1.922	1.909	1.898	1.889
23	1.973	1.967	1.960	1.934	1.914	1.898	1.885	1.874	1.865
24	1.952	1.945	1.939	1.912	1.892	1.876	1.862	1.852	1.842
25	1.932	1.925	1.919	1.892	1.872	1.855	1.842	1.831	1.822
26	1.914	1.907	1.901	1.874	1.853	1.837	1.823	1.812	1.803
27	1.897	1.891	1.884	1.857	1.839	1.819	1.806	1.795	1.785
28	1.882	1.875	1.869	1.841	1.820	1.803	1.790	1.778	1.769
29	1.868	1.681	1.854	1.827	1.805	1.789	1.775	1.763	1.754
30	1.854	1.847	1.841	1.813	1.792	1.775	1.761	1.749	1.740
35	1.799	1.792	1.768	1.757	1.735	1.717	1.703	1.691	1.681
40	1.759	1.751	1.744	1.715	1.683	1.675	1.680	1.648	1.637
45	1.727	1.720	1.713	1.683	1.660	1.541	1.626	1.614	1.603
50	1.702	1.694	1.687	1.657	1.634	1.615	1.599	1.587	1.576
55	1.681	1.674	1.666	1.636	1.612	1.593	1.577	1.564	1.553
60	1.664	1.656	1.649	1.618	1.594	1.575	1.559	1.546	1.534

注 $f_1 = n_1 - 1$, $f_2 = n_2 - 2$ 。

(2) 均值一致性检验。

除了对原来的数据和补充数据进行方差一致性检验外, 还需对两组数据的均值进行一致性检验, 由式 (9-32) 计算差值的结合标准差 \bar{S}_x , 即

$$\bar{S}_x = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (9-32)$$

根据式 (9-33) 计算均值一致性判断的统计量 t_m , 即

$$t_m = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\bar{S}_x \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (9-33)$$

由表 9-10 查出自由度为 $(n_1 + n_2 - 1)$ 的双尾 t_α 值, 然后将 t_m 与 t_α 进行比较和判断。若 $t_m < t_\alpha$, 则两组数据来自一共同均值的总体; 若 $t_m \geq t_\alpha$, 则两组数据均值不一致。

表 9-10 95%的置信概率下, 单尾和双尾的 t 值

自由度	双尾 t_α	单尾 t_β	自由度	双尾 t_α	单尾 t_β
5	2.571	2.015	31	2.040	1.695
6	2.447	1.943	32	2.037	1.694
7	2.365	1.895	33	2.035	1.692
8	2.306	1.860	34	2.033	1.691
9	2.262	1.833	35	2.031	1.690
10	2.228	1.812	36	2.029	1.688
11	2.201	1.796	37	2.027	1.687
12	2.179	1.782	38	2.025	1.686
13	2.160	1.771	39	2.023	1.685
14	2.145	1.761	40	2.021	1.684
15	2.131	1.753	41	2.020	1.683
16	2.120	1.746	42	2.019	1.682
17	2.110	1.740	43	2.017	1.681
18	2.101	1.734	44	2.016	1.680
19	2.093	1.729	45	2.015	1.679
20	2.086	1.725	46	2.013	1.679
21	2.080	1.721	47	2.012	1.678
22	2.074	1.717	48	2.011	1.678
23	2.069	1.714	49	2.010	1.677
24	2.064	1.711	50	2.009	1.676
25	2.060	1.708	55	2.005	1.673
26	2.056	1.706	60	2.000	1.671
27	2.052	1.703	70	1.995	1.667
28	2.048	1.701	80	1.990	1.664
29	2.045	1.699	90	1.987	1.662
30	2.042	1.697	100	1.984	1.660

(3) 数据合并。

如果新、旧两组数据通过方差、均值一致性检验合格,说明两组数据无显著性差异,可以合并,并对合并后数据重新进行离群值检验,计算差值的平均值和差值的标准差等。

如果两组数据中的一种检验无法通过,则说明两组数据不一致,应舍弃两组数据,并查明不一致的原因,重新进行试验。

5. 差值独立性检验

差值独立性检验是对差值中位值以上或以下的运算群数进行随机检验。运算群数是指全部中位值以上或以下的一系列符号相同的值(与中间值相减,大于中间值为“+”,小于中间值为“-”)。

差值总体运算群数的统计方法:将差值由大到小进行排列,当观测次数为奇数时,取中间值为中位值;当观测次数为偶数时,取中间两个值的平均数为中位值。

将试样的差值按采样的先后次序进行排列,将差值与中位值相减,得数为正者记为“+”,得数为负者记为“-”,然后统计“+”、“-”变换的次数 r ,此次数就是运算群数(注意不要将与中位值相等的数计入)。设 n_1 为最少的相同符号数, n_2 为最多的相同符号数,由表9-11查出 n_1 、 n_2 对应的上限 U 和下限 L ,与运算群数 r 进行比较并判断。若 $r < L$ 或 $r > U$,则差值独立检验不通过,应查明原因;若 $L \leq r \leq U$,则差值独立检验通过,可继续进行下面的偏倚最终判定。

表 9-11

群数显著性值

n_1	n_2	下限 L	上限 U	n_1	n_2	下限 L	上限 U
3	5	3	—	7	8	5	12
3	6	3	—	7	9	6	12
3	7	3	—	7	10	6	12
4	4	3	7	7	11	6	13
4	5	3	8	7	12	7	13
4	6	4	8	8	8	6	12
4	7	4	8	8	9	6	13
4	8	4	—	8	10	7	13
5	5	4	8	8	11	7	14
5	6	4	9	8	12	7	14
5	7	4	9	9	9	7	13
5	8	4	10	9	10	7	14
5	9	5	10	9	11	7	14
6	6	4	10	9	12	8	15
6	7	5	10	9	13	8	15
6	8	5	11	9	14	8	16
6	9	5	11	10	10	7	15
6	10	6	11	10	11	8	15
7	7	5	11	10	12	8	16

续表

n_1	n_2	下限 L	上限 U	n_1	n_2	下限 L	上限 U
10	13	9	16	14	16	12	20
10	14	9	16	14	17	12	21
10	15	9	17	14	18	12	21
11	11	8	16	14	19	13	22
11	12	9	16	14	20	13	22
11	13	9	17	15	15	12	20
11	14	9	17	15	16	12	21
11	15	10	18	15	17	12	21
11	16	10	18	15	18	13	22
11	17	10	18	15	19	13	22
12	12	9	17	15	20	13	23
12	13	10	17	16	16	12	22
12	14	10	18	16	17	13	22
12	15	10	18	16	18	13	23
12	16	11	19	16	19	14	23
12	17	11	19	16	20	14	24
12	18	11	20	17	17	13	23
13	13	10	18	17	18	14	23
13	14	10	19	17	19	14	24
13	15	11	19	17	20	14	24
13	16	11	20	18	18	14	24
13	17	11	20	18	19	15	24
13	18	12	20	18	20	15	25
13	19	12	21	19	19	15	25
14	14	11	19	19	20	15	26
14	15	11	20	20	20	16	26

6. 偏倚最终判定

对于配对偏倚实验, 差值的期望值为 0, 因此当 $|\bar{d}| \geq B$ 时, 说明被检验系统存在偏倚, 无须进行统计分析; 当 $|\bar{d}| < B$ 时, 可以进行 t 检验。

(1) 与 B 有显著性差异的检验。

$|\bar{d}|$ 与 B 的统计量 t_{ex} 为

$$t_{\text{ex}} = \frac{B - |\bar{d}|}{\frac{S_d}{\sqrt{n_p}}} \quad (9-34)$$

式中 B ——最大允许偏倚;

\bar{d} ——差值的平均值;

S_d ——差值的标准差；

n_p ——差值数。

由表 9-10 查出单尾 t_β 值，与 t_m 比较并进行判定。若 $t_m < t_\beta$ ，则被检定系统存在显著大于 0 且显著不小于 B 的偏倚，系统存在实质性偏倚；若 $t_m \geq t_\beta$ ，则系统偏倚显著小于 B ，证明系统不存在实质性偏倚。

(2) 与 0 有显著性差异的检验。

当 $|\bar{d}| < B$ 且 $t_m \geq t_\beta$ 时，按式 (9-35) 计算差值的统计量，即

$$t_z = \frac{|\bar{d}|}{\frac{S_d}{\sqrt{n_p}}} \quad (9-35)$$

由表 9-10 查出双尾 t_α 值，与 t_m 比较并进行判定。若 $t_z < t_\alpha$ ，则差值与 0 不存在显著性差异，被检系统或部件可认为无偏倚；若 $t_z \geq t_\alpha$ ，则系统偏倚显著小于 B ，证明被检系统或部件存在小于 B 的偏倚。

7. 偏倚试验结果分析示例

表 9-12 为一组偏倚试验成对样品干燥基灰分数据，本试验确定灰分的最大允许偏倚为 0.2%。

表 9-12 偏倚试验成对样品干燥基灰分原始数据

i	系统样 A_i	参比样 R_i	差值 d_i	i	系统样 A_i	参比样 R_i	差值 d_i
1	9.55	9.63	-0.08	11	8.51	8.76	-0.25
2	8.99	8.99	0.00	12	8.80	8.69	0.11
3	8.74	8.62	0.12	13	8.69	8.60	0.09
4	9.08	9.12	-0.04	14	8.81	8.67	0.14
5	9.83	9.14	0.69	15	8.60	8.70	-0.10
6	9.70	9.57	0.13	16	9.23	8.97	0.26
7	8.71	8.83	-0.12	17	8.56	8.52	0.04
8	8.50	8.29	0.21	18	8.35	8.23	0.12
9	8.83	8.60	0.23	19	9.01	9.09	-0.08
10	8.29	8.15	0.14	20	9.13	9.14	-0.01

统计分析如下：

(1) 基本计算。

$$n=20$$

$$\bar{A}_i = 8.8955$$

$$\bar{d}_i = 0.0800$$

$$S_d = 0.1948$$

$$S_d^2 = 0.0379$$

$$\sum_{i=1}^n d_i^2 = 0.8433$$

(2) 离群值检验。

由表 9-12 知 $d_{\max}=0.69$, 则

$$C = \frac{d_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n d_i^2} = \frac{0.69^2}{0.8433} = 0.561$$

查表 9-7 知 $C_{\text{临}}=0.480$, $C > C_{\text{临}}$, 因此该离群值舍弃。舍弃离群值后的测定值见表 9-13。

表 9-13

舍弃离群值后的测定值

i	系统样 A_i	参比样 R_i	差值 d_i	i	系统样 A_i	参比样 R_i	差值 d_i
1	9.55	9.63	-0.08	11	8.80	8.69	0.11
2	8.99	8.99	0.00	12	8.69	8.60	0.09
3	8.74	8.62	0.12	13	8.81	8.67	0.14
4	9.08	9.12	-0.04	14	8.60	8.70	-0.10
5	9.70	9.57	0.13	15	9.23	8.97	0.26
6	8.71	8.83	-0.12	16	8.56	8.52	0.04
7	8.50	8.29	0.21	17	8.35	8.23	0.12
8	8.83	8.60	0.23	18	9.01	9.09	-0.08
9	8.29	8.15	0.14	19	9.13	9.14	-0.01
10	8.51	8.76	-0.25				

(3) 差值独立性检验。

将舍弃离群值后的测定值由小到大排列, 排列结果见表 9-14。

表 9-14

测定中位值的数据排列

序 号	差值 d_i	序 号	差值 d_i	序 号	差值 d_i
10	-0.25	19	-0.01	3 _差	0.12
6	-0.12	2	0.00	5	0.13
14	-0.10	16	0.04	9	0.14
1	-0.08	12	0.09 (中位值)	13	0.14
18	-0.08	11	0.11	7	0.21
4	-0.04	17	0.12	8	0.23
				15	0.26

19 组数据中, 中位值为 12 号样, 差值为 0.09。

表 9-15 是对运算群数的统计, 将表中的各个差值减去中位值, 所得数为正值计为“+”, 反之计为“-”, 差值符号由“+”变为“-”或由“-”变为“+”, 运算群数增加 1。

表 9-15

运算群数统计表

序号	差值 d_i	d_i -中位值	符号	运算群数	序号	差值 d_i	d_i -中位值	符号	运算群数
1	0.08	-0.17	-	1	11	0.11	0.02	+	8
2	0.00	-0.09	-	1	12	0.09	0.00		8
3	0.12	0.03	+	2	13	0.14	0.05	+	8
4	-0.04	-0.13	-	3	14	-0.10	-0.19	-	9
5	0.13	0.04	+	4	15	0.26	0.17	+	10
6	-0.12	-0.21	-	5	16	0.04	-0.05	-	11
7	0.21	0.12	+	6	17	0.12	0.03	+	12
8	0.23	0.14	+	6	18	-0.08	-0.17	-	13
9	0.14	0.05	+	6	19	-0.01	-0.09	-	13
10	-0.25	-0.34	-	7					

由表 9-15 可见, 运算群数 $r=13$, “+” 和 “-” 组数相等, $n_1=n_2=9$, 查表 9-11 知: $L=7$, $U=13$, r 落在两者之间, 因此差值具有独立性。对表 9-13 进行基本数理统计。

$$n=19 \text{ (对)}$$

$$\bar{A}_i = 8.846\ 32$$

$$\bar{d}_i = 0.047\ 89$$

$$S_d = 0.135\ 22$$

$$S_d^2 = 0.018\ 28$$

(4) 所需试样对数检验。

$$g = \frac{B}{S_d} = \frac{0.2}{0.135\ 22} = 1.479\ 1$$

由表 9-8 可知, 当 $g > 1.295$ 时, $n_{pr}=10$, 可见 $n_p > n_{pr}$, 试验对数足够。

(5) 倚偏最后判定。

由基本统计知: $|\bar{d}| < B$, 先计算 $|\bar{d}|$ 与 B 的统计量, 即

$$t_{re} = \frac{B - |\bar{d}|}{\frac{S_d}{\sqrt{n_p}}} = \frac{0.2 - 0.047\ 89}{\frac{0.135\ 22}{\sqrt{19}}} = 4.9$$

由表 9-10 可知, 当自由度 $(n-1)$ 等于 18 时, $t_\beta = 1.734$, $t_{re} > t_\beta$, 因此 $|\bar{d}|$ 显著小于 B , 系统不存在实质倚偏。

$$t_s = \frac{|\bar{d}|}{\frac{S_d}{\sqrt{n_p}}} = \frac{0.047\ 89}{\frac{0.135\ 22}{\sqrt{19}}} = 1.544$$

由表 9-10 可知, 当自由度 $(n-1)$ 等于 18 时, $t_\alpha = 2.101$, $t_s > t_\alpha$, 说明 $|\bar{d}|$ 与 0 无显著性差异, 系统可接受为无倚偏。

8. 数据一致性检验示例

某偏倚试验根据 20 对测定结果的所需试样对数检验表明需增加 5 对, 但当增加对数小于 10 对时, 需增加 10 对, 新、旧数据统计结果见表 9-16。

表 9-16 新、旧数据统计结果 (自由度为 19)

参 数	原数据 (自由度为 19)	新数据 (自由度为 9)
$ \bar{d} $	0.048	0.064
S_d^2	0.018 28	0.008 116
S_d	0.135 22	0.090 15

统计分析如下:

(1) 方差检验。

$$F_c = \frac{0.018\ 28}{0.008\ 116} = 2.252$$

由表 9-9 可知, 当 $f_1 = n_1 - 1 = 20 - 1 = 19$, $f_2 = n_2 - 1 = 10 - 1 = 9$ 时, $F = 2.423$, $F_c < F$, 说明两组数据的方差一致。

(2) 均值检验。

$$\begin{aligned}\bar{S}_x &= \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} = \sqrt{\frac{(20 - 1) \times 0.018\ 28 + (10 - 1) \times 0.008\ 116}{20 + 10 - 2}} \\ &= 0.122\ 528 \\ t_m &= \frac{|\bar{d}_1 - \bar{d}_2|}{\bar{S}_x \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} = \frac{|0.048 - 0.064|}{0.122\ 033 \times \sqrt{\frac{1}{20} + \frac{1}{10}}} = 0.337\ 2\end{aligned}$$

由表 9-10 可知, 当自由度 $20 + 10 - 2 = 28$ 时, $t_\alpha = 2.048$, $t_m < t_\alpha$, 两组数据均值具有一致性。两组数据通过方差及均值一致性检验, 因此可以合并。

三、水分损失试验及水分适应性试验

机械采样系统采集的样品通过制样系统后, 由于煤在破碎机中的摩擦发热、制样系统的气流扰动以及严密性不好等因素都会引起水分损失, 而水分又是煤炭计价的一个重要参数, 据不完全统计, 水分每变化 1%, 低位热值变化 250~300J/g, 这就造成了很大的价格差异。DL/T 747—2001《发电用煤采样装置性能验收导则》规定煤在制样系统中的水分损失率小于 1.5%。

水分也是引起机械采样系统卡堵的主要原因。煤在采样机的制样系统中, 在水分含量较低的情况下能够正常运行, 而在水分含量较高的情况下, 容易发生堵塞而停运, 因此采样机对原煤水分适应性的大小往往决定了采样机的实际应用价值。水根据 DL/T 747—2001《发电用煤采样装置性能验收导则》要求, 采样机在原煤全水分不大于 10% 时无卡堵现象。

水分损失试验与水分适应性试验可以一起进行, 试验方法如下: 选择电厂可能用到最大黏性的易堵煤种进行试验, 取粒度为 50mm 以下、质量不少于 200kg 样品, 并向其中加入适量水分, 或者将其干燥到采样系统标称最大全水分, 用九点法取 1kg 全水分样迅

速破碎到 13mm 粒度，并化验原煤全水分，剩余样品以取样周期按每次 5kg 分 40 次人工送入制样系统一级给料机，经破碎缩分后收集 3mm 粒度留样 0.5kg 化验全水分，以 13mm 粒度样品的全水分值与 3mm 粒度样品水分平均值之差作为采样系统的水分损失。观测采样系统是否发生卡堵，否则以每次增加或减少 1% 全水分含量的方式对系统进行多次检验至找出最大适应水分。

四、整机性能验收

对采样机来说既要考虑采样代表性，又要考虑运行可靠性，包括以下几方面：

- (1) 采样精密度合格，系统无偏倚。
- (2) 整机水分损失率小于 1.5%，水分不大于 10% 时无卡堵现象。
- (3) 各配件出力匹配。
- (4) 其控制系统与输煤系统有联动功能，具备异常情况停机保护和故障自诊断功能，在样品量大时能手动或自动调节给料机喂料速度。
- (5) 落煤管、破碎机、缩分器不易发生堵煤，并且容易清理。

第十章 煤的工业分析

煤的工业分析包括水分、灰分、挥发分和固定碳的测定。从煤的工业分析结果可大致了解煤中有机质和无机质的含量及有机质的性质,可初步判断煤种、煤的工业用途和加工利用的效果。

第一节 煤中水分及其测定

一、水分测定的意义

水分是一项重要的煤质指标,它在煤的基础理论和加工利用研究中都具有重要的作用。

(1) 煤中水分含量与其变质程度有一定的关系。泥炭—褐煤—烟煤—年轻无烟煤,水分逐渐减少,而由年轻无烟煤到年老无烟煤,水分又增加。因此,根据煤的水分含量可大致推断煤的变质过程。

(2) 煤的水分对其加工利用、贸易和储存运输都有很大的影响。如水分高的煤不易破碎;在锅炉燃烧中,水分高会影响燃烧的稳定性,并降低锅炉的热效率;在炼焦中,水分高会降低产率,而且由于水分大量蒸发带走热量而延长焦化周期;在煤炭贸易上,水分是一个定质和定量的指标;在现代煤炭加工利用中,水分高却有利于加氢液化和加氢气化。

(3) 煤的水分是用于各种基换算的基础数据。

二、煤中水分的存在形式及其特性

煤中水分按其结合形态,可分为游离水和结合水。游离水是指以机械方式附着或吸附在煤中的水分;结合水是指以化合的方式同煤中的矿物质结合的水,如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

化合水在温度达到 200°C 以上时才能逸出,有些结合水(高岭土中的)则在 500°C 以上时才能逸出。

煤中的游离水按其赋存状态,又可分为外在水分和内在水分。煤的外在水分是指附着在煤颗粒表面上或非毛细孔穴中的水分,实际测定中是指煤样达到空气干燥状态所失去的那部分水分;煤的内在水分是指吸附或凝聚在煤颗粒内部毛细孔中的水,实际测定中是指煤样达到空气干燥状态时保留下来的那部分水分。

三、煤中水分的测定方法

在煤的工业分析中,实际测定的水分有三项,即全水分、空气干燥基水分和最高内在水分。全水分是煤中所含的全部游离水分,包括内在水分、外在水分。空气干燥基水分(也称分析水分)是分析试样与环境空气达到湿度平衡时所含的水分。

最高内在水分是煤的毛细孔吸附的水分达到饱和时所含的水分。理论上它是 100% 的

相对湿度下煤所容纳的内在水分，但由于测量上的困难，现在以在相对湿度为 96%，温度为 30℃ 条件下测得的水分来表示。

目前，我国仅在年轻煤的分类中测定最高内在水分，这里不介绍。以下只介绍全水分和空气干燥基水分测定。

水分具有易变性，容易受环境温度的影响而变化，其测定值只说明指定样品实际状态下的水分含量。空气干燥基水分在不同的时间和空气条件分析时，其测定结果不会相同，因此空气干燥基水分无可比性，只作为基准换算的参数，在实际运行工作中很少使用。

水分测定方法主要有直接法和间接法。直接法是指直接测定煤的含水量，可分为重量法和容量法。重量法是将样品煤样置于管式燃烧炉中，利用热氮气流在 105~110℃ 温度下将煤中的水逐出，然后用吸湿剂吸收水分，根据吸湿剂的增重来计算煤的含水量。容量法是指将煤与沸点比水略高、相对密度比水小、不与水互溶的溶剂（如甲苯、二甲苯）混合，在水分抽提器中共沸蒸馏，水分与溶剂一起蒸馏出来，经冷凝管冷却流入接受器，水分与溶剂分层，水分沉于底部，溶剂在上层，满后溢出回到蒸馏瓶内继续使用，待水层不再增加，从接受器的刻度尺上直接读出水分的体积，该体积即为煤的含水量，计算见式 (10-1)，即

$$M_{\text{ad}} = \frac{v\rho}{m} \times 100 \quad (10-1)$$

式中 M_{ad} ——空气干燥煤样的水分含量，%；

v ——由回收曲线图上查出的体积，mL；

ρ ——水的密度，20℃ 时取 1.00，g/mL；

m ——煤样的质量，g。

间接法是指使煤样在一定温度下干燥，然后根据减重来计算含水量，根据不同的干燥气流条件，分为通氮干燥法和空气干燥法。直接法与间接法相比，直接法手续繁琐，其中容量法使用甲苯等溶剂对人体有害，而且只适用于含水量高的煤，所以在新版国标中已废除直接法。间接法简便，测定结果重现性好，但空气干燥容易使一些煤化程度低的煤氧化，而通氮干燥法需耗费氮气，费用高，因此无烟煤、烟煤等煤化程度高的煤适用空气干燥法，褐煤等煤化程度低的煤适用通氮干燥法。

微波法和红外光法是新型技术，利用微波和红外光的作用可使水分蒸发出来，目前在新版国标中已作为推荐方法。

（一）煤中全水分的测定

煤中全水分的测定分为 A、B、C、三种方法。

1. 方法 A（两步法）

两步法是将粒度小于 13mm 的样品在温度不高于 40℃ 的鼓风干燥箱中干燥至质量恒定，测定外在水分，立即破碎到粒度小于 3mm，然后在 105~110℃ 的干燥箱中干燥至质量恒定，测定内在水分。方法 A1 是将粒度小于 3mm 的样品在氮气流中干燥至质量恒定；方法 A2 是将粒度小于 3mm 的样品在空气流中干燥至质量恒定。

充氮干燥箱的箱体应严密，具有较小的自由空间，有气体进、出口，每小时可换气

15 次以上,能保持温度在 105~110℃ 范围内。

外在水分测定操作步骤(适用于方法 A1 和方法 A2):在预先干燥和已称量的浅盘中称取粒度小于 13mm 的样品 $500\text{g} \pm 10\text{g}$,平摊于浅盘中,在环境温度或不高于 40℃ 的空气干燥箱中干燥至质量恒定(连续干燥 1h 质量变化不超过 0.5g),记录恒定后质量。对于空气干燥箱干燥的情况,需在试验环境温度中与空气湿度达到平衡。外在水分的计算见式 (10-2),即

$$M_f = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (10-2)$$

式中 m ——称取粒度小于 13mm 的样品质量, g;

m_1 ——煤干燥后的质量损失, g。

(1) 方法 A1 (通氮干燥法)测定内在水分操作步骤:立即将已测定外在水分、粒度小于 13mm 的样品破碎到粒度小于 3mm,用预先干燥和已称量的称量瓶称取粒度小于 3mm 的样品放入已预热到 105~110℃ 的通氮干燥箱中,烟煤干燥 1.5h,无烟煤和褐煤干燥 2h。从干燥箱中取出称量瓶,盖上盖子,在空气中冷却 5min,转入干燥塔中冷却到室温(约 20min),取出称量。然后,每隔 30min 进行一次检查性试验,直到连续两次的的变化不超过 0.01g 或有所增加为止。对于质量增加的情况,以质量增加前的质量作为计算依据。内在水在 2% 以下时,不必作检查性试验。内在水分的计算见式 (10-3),即

$$M_{\text{nh}} = \frac{m_2}{m_3} \times 100 \quad (10-3)$$

式中 m_2 ——煤干燥后的质量损失, g;

m_3 ——称取粒度小于 3mm 的样品质量, g。

(2) 方法 A2 (空气干燥法)测定内在水分操作步骤:操作步骤与方法 A1 相同,只是将通氮干燥箱改为空气干燥箱。

二步法全水分测定结果计算见式 (10-4),即

$$M_t = M_f + \frac{100 - M_f}{100} M_{\text{nh}} \quad (10-4)$$

式中 M_f ——分析样品的外在水分, g;

M_{nh} ——分析样品的内在水分, g。

如果运送或存储过程中的有水分损失,则要进行补正,计算见式 (10-5),即

$$M'_t = M_t + \frac{100 - M_t}{100} M_l \quad (10-5)$$

式中 M'_t ——煤的全水分, %;

M_t ——煤在运送过程中的水分损失量, %;

M_l ——不考虑运送过程中的水分损失量时测得的水分, %。

2. 方法 B (一步法)

一步法就是一步测定全水分含量。方法 B 分为方法 B1 和方法 B2,方法 B1 是将样品在氮气流中干燥至质量恒定,方法 B2 是将样品在空气流干燥至质量恒定。

(1) 方法 B1 测定分析步骤:用预先干燥和已称量的称量瓶称取粒度小于 6mm 的样

品,放入已预热到 105~110℃的通氮干燥箱中,烟煤干燥 2h,无烟煤和褐煤干燥 3h。从干燥箱中取出称量瓶,盖上盖子,在空气中冷却 5min,转入干燥塔中冷却到室温(约 20min),取出称量。然后,每隔 30min 进行一次检查性试验,直到连续两次的质量变化不超过 0.01g 或有所增加为止。对于质量增加的情况,以质量增加前的质量作为计算依据。内在水在 2% 以下时,不必作检查性试验。

(2) 方法 B2 测定分析步骤:

1) 粒度小于 13mm 的样品。在预先干燥和已称量的浅盘中称取粒度小于 13mm 的样品 $500\text{g} \pm 10\text{g}$, 平摊于浅盘中,将浅盘放入已预热到 105~110℃的空气干燥箱中,在鼓风条件下,烟煤干燥 2h,无烟煤和褐煤干燥 3h。将浅盘取出,趁热称量。然后,每隔 30min 进行一次检查性试验,直到连续两次的质量变化不超过 0.5g 或有所增加为止。对于质量增加的情况,以质量增加前的质量作为计算依据。内在水在 2% 以下时,不必作检查性试验。计算见式 (10-6),即

$$M_t = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (10-6)$$

式中 m ——称取粒度小于 13mm 的样品质量, g;

m_1 ——煤干燥后的质量损失, g。

2) 粒度小于 6mm 的样品。操作步骤同 B1, 只是将通氮干燥箱改为空气干燥箱。

3. 方法 C (微波干燥法)

方法提要:称取一定量粒度小于 6mm 的煤样,置于微波炉内。煤中水分子在微波发生器的高变电场作用下,高速振动产生摩擦热,使水分迅速蒸发,根据煤样干燥后的质量损失计算全水分。

操作步骤:称取粒度小于 6mm 的煤样 10~12g,放入微波干燥箱的转盘规定区内,按设定程序加热,加热结束后称量,不必进行检查性干燥,其计算同式 (10-6)。

(二) 煤的空气干燥基水分测定

1. 方法 A (通氮干燥法)

称取粒度小于 0.2mm 的分析煤样 $1\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 于称量瓶中(见图 10-1),并放入已加热到 105~110℃的充氮煤箱中干燥,烟煤干燥 1.5h,褐煤和无烟煤干燥 2h。取出冷却,称重,然后进行检查性试验,每次 30min,直到连续两次干燥后煤样质量的减少不超过 0.001g 或质量增加时为止。在质量增加的情况下,采用质量增加前的质量作为计算依据,计算见式 (10-7),即

$$M_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (10-7)$$

式中 m ——称取粒度小于 0.2mm 的样品质量, g;

m_1 ——煤干燥后的质量损失, g。

2. 方法 B (空气干燥法)

称取粒度小于 0.2mm 的分析煤样 $1\text{g} \pm 0.1\text{g}$,放入已加热到 105~110℃的鼓风干燥箱

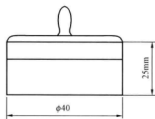


图 10-1 玻璃称量瓶
尺寸示意图

中,烟煤干燥 1h,无烟煤干燥 1.5h。其他冷却、称重、检查和计算等均同方法 A。

3. 微波干燥法

称取空气干燥煤样 $1\text{g} \pm 0.1\text{g}$, 置于微波炉内, 炉内磁控管发射非电离微波, 使水分子超高速振动, 产生摩擦热, 使水分子迅速蒸发, 根据煤样的质量损失计算水分, 计算同式 (10-7)。

(三) 水分测定中的若干问题及注意事项

(1) 全水分测定中防止水分的变化。在全水分测定中, 关键问题是要使试样保持其原有的含水状态, 即在制备和分析过程中不吸水、不失水。为此, 可采取以下措施:

1) 将全水试样保存在密封良好的容器中, 并放在阴凉的地方。

2) 制样操作要快, 最好用密封式破碎机。

3) 进行全水分测定的煤样不宜过细, 如要用较细的试样进行测定, 则应该用密封式破碎机或用两步法进行测定 (先破碎成较大颗粒测其外在水, 再破碎到较细颗粒测其内在水)。

(2) 水分测定中防止煤样的氧化。在用加热干燥失重法测定水分时, 要防止样品氧化。氧化会使煤样增重, 从而使测定结果偏低, 这对于年轻煤、风化煤的影响尤其大。为了克服这一问题, 一般采取两种措施: 一种是在真空或惰性气氛 (氮气) 中加热, 避免煤与氧接触; 另一种是适当提高加热温度以尽量缩短加热时间, 来减弱氧化程度。

(3) 水分测定必须使用带鼓风的干燥箱, 在鼓风的情况下进行干燥。试验表明, 在鼓风情况下, 水分蒸发比较完全, 测定值均高于不鼓风情况下测得的水分值。

(4) 全水分样品到达实验室后立即称重, 尽快测定。

(5) 称样尽可能快 (不必称准到 1g)。干燥器中的干燥剂要经常更换, 称量瓶取出后立即盖上盖子, 稍冷后放入干燥器中, 尽量防止水分的变化。

(6) 称样的台秤或天平的精度要合适, 不能用大秤称量少量的样品。

第二节 煤中灰分及其测定

一、煤中灰分的来源及测定的意义

1. 煤中灰分的来源

煤的灰分不是煤中固有的物质, 而是煤完全燃烧后煤中矿物质经分解、化合等复杂反应转化而成的无机物, 或者说是煤完全燃烧后的残渣。其含量与灰化条件有一定的关系, 严格来说, 应该是煤的灰分产率。

煤炭的灰分来源于矿物质, 而煤中矿物质的来源有以下三种:

(1) 原生矿物质: 成煤植物中所含的无机元素。

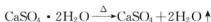
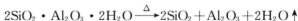
(2) 次生矿物质: 煤形成过程中混入或与煤伴生的矿物质。

(3) 外来矿物质: 煤炭开采和加工处理时混入的矿物质。

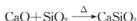
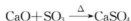
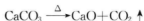
煤中存在的矿物质主要包括黏土或页岩、方解石 (碳酸钙)、黄铁矿或白铁矿, 以及其他微量成分, 如无机硫酸盐、氯化物和氟化物等。

煤灰化时,主要发生以下反应:200℃左右各种矿物质失去结晶水;低于500℃时,硫化铁等矿物质被氧化生成二氧化硫;高于500℃时,各种碳酸盐开始分解放出二氧化碳。

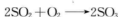
(1) 黏土和页岩矿物失去结晶水,这类矿物中最普遍的是高岭土。反应式为



(2) 碳酸钙受热分解成 CO_2 和 CaO ,后者在一定程度上与 SO_3 反应生成硫酸钙,在某种程度上还与 SiO_2 反应生成硅酸钙。反应式为



(3) 黄铁矿氧化生成 Fe_2O_3 和硫氧化物(主要是 SO_2 ,其中一部分被氧化成 SO_3)。反应式为



(4) 煤中与有机物结合的金属元素被氧化成金属氧化物。

2. 煤中灰分测定的意义

灰分是煤中的不可燃成分,因此对正确评价煤的质量和加工利用情况起着重要的作用,主要有以下几方面:

- (1) 煤炭贸易计价的主要指标。
- (2) 在煤炭洗选工艺中作为洗选效率指标。
- (3) 在炼焦工业中,灰分增加会降低焦炭质量,消耗更多的原材料。
- (4) 锅炉燃烧中,灰分增加会降低热效率,增加排渣工作量。

二、煤中灰分的测定

1. 方法要点

分析煤样在 $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 温度下灼烧至恒重,剩下的残渣占煤样质量的百分比即为灰分产率。

2. 慢速灰化法分析步骤

用预先灼烧至恒重并已称量的灰皿(见图10-2)称取 $1\text{g} \pm 0.1\text{g}$ 分析煤样,放入冷马弗炉中,逐步升温至 500°C 时停留30min,再升温到 $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$,持续加热1h,取出,冷却,称重。然后每隔20min进行一次检查性灼烧(对于 $A_{\text{ad}} > 15\%$ 的煤),每次20min,直至质量变化小于 0.001g 为止,以最后一次质量为计算依据。 $A_{\text{ad}} < 15\%$ 时,不必作检查性试验。

3. 快速灰化法分析步骤

(1) 快速灰化炉法。

快速灰化炉(见图 10-3)由马蹄形电炉、链式传送带和控制仪三部分组成。马蹄形电炉长 700mm;恒温带要求, $815^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 部分长 140mm, $750 \sim 825^{\circ}\text{C}$ 部分长 270mm;出口端温度不高于 100°C 。链式传送带由耐高温金属制成,速度可调。控制仪包括温度控制器和链式传送带速度控制仪,温度能够控制在 $815^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,传送带速度控制在 $15 \sim 50\text{mm}/\text{min}$ 范围内。样品放在链式传送带上,自动送入马蹄形电炉中灰化,然后送出,以残留物质量占煤样质量的百分比作为煤样的灰分含量。

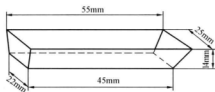


图 10-2 灰皿尺寸示意图

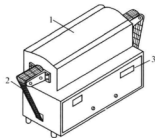


图 10-3 快速灰化炉结构示意图

1—马蹄形电炉；2—链式传送带；3—控制仪

分析步骤：用预先灼烧至质量恒定并已称量的灰皿称取粒度小于 0.2mm 的样品 $0.5\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，均匀摊平，厚度不超过 $0.08\text{g}/\text{cm}^2$ ，放在传送带上，自动送入电炉中，链式传送带的速度控制在 $17\text{mm}/\text{min}$ 。当样品从炉中送出时，取下，在空气中冷却 5min ，移入干燥塔中冷却至室温（约 20min ）后称量。

(2) 人工法。

分析步骤：用预先灼烧至质量恒定并已称量的灰皿称取粒度小于 0.2mm 的样品 $0.5\text{g} \pm 0.01\text{g}$ ，均匀摊平，厚度不超过 $0.15\text{g}/\text{cm}^2$ ，灰皿放在灰皿架上。将马弗炉预先加热至 850°C ，打开炉门，将灰皿架慢慢推入炉中，先使第一排煤样灰化，然后按顺序灰化其他各排。待 $5 \sim 10\text{min}$ 样品不再冒烟后，以不大于 $2\text{cm}/\text{min}$ 的速度将样品推入炉中恒温带（如果样品着火燃烧，则试验作废），关上炉门，并留出 15mm 缝隙或者炉门通风孔，在 $815^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 条件下灼烧 40min ，取出，在空气中冷却 5min ，移入干燥塔中冷却至室温（约 20min ）后称量。然后每隔 20min 进行一次检查性灼烧（对于 $A_{\text{ad}} > 15\%$ 的煤），每次 20min ，至质量变化小于 0.001g ，以最后一次质量为计算依据。 $A_{\text{ad}} < 15\%$ ，不必作检查性试验。

4. 结果的计算

$$A_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (10-8)$$

式中 m_1 ——灼烧后灰渣的质量，g；

m ——煤样的质量，g。

三、测定过程中的若干问题和注意事项

煤中的灰分是煤完全燃烧后的残留物。但从前面介绍的几个反应可以看出，随着燃烧条件的变化，将会得到不同的灰分量，特别是对黄铁矿和方解石都高的煤。造成灰分测定

误差的内在因素有三个：①灰中固定的硫含量；②黄铁矿氧化程度的不同；③方解石分解程度的不同。为了测得有可比性的灰分含量，就必须使黄铁矿氧化完成、方解石分解完全以及 SO_2 和 CaO 间的反应降低到最低程度。为此，一般采取以下措施：

(1) 慢速灰化，分段升温，以减少灰中固定的硫量。

试验证明，煤中有机硫和黄铁矿硫在 500°C 以前就基本分解，而煤中碳酸盐从 500°C 开始分解，到 800°C 时才基本完全。因此，在 500°C 温度下停留 30~60min，就可使煤中的硫在碳酸盐开始分解前就完全氧化，并从电炉后面的烟囱排出，避免 SO_3 和 CaO 作用生成 CaSO_3 而固定在灰中。慢速灰化法一般采用的加温程序为：将煤放在灰化炉中，先以比较慢的速度加热到 500°C (0.5h 或 1h)，并在此温度下保持一定时间 (0.5h)，使黄铁矿完全分解，然后继续加热到 800°C 或 815°C ，在此温度下灼烧到恒重。对于黄铁矿和方解石含量都高的煤，通过进一步减小煤层厚度、延长在 500°C 温度下的停留时间、保持良好通风状态等方式来解决氧化钙固定硫的问题，一样可以得到重复性较好的结果。

(2) 在灰化过程中始终保持良好的通风状况。

在 800°C 以前，前炉门开缝或打开炉门通风小孔与烟囱形成对流，使硫的氧化物一经生成就被排出，减少它与氧化钙的接触机会。如果同一批样品中有的样品硫分含量较高，就必须将含硫量高的样品放在炉膛后部，含硫量低的样品放在靠炉门的位置，以便硫氧化物及时排走，否则含硫量高的样品释放出来的硫氧化物会被含硫量低的样品中的氧化钙所固定，造成交叉影响。

(3) 在足够高 ($>800^\circ\text{C}$) 的温度下灼烧足够长的时间。

在高温下灼烧足够长的时间，保证碳酸盐完全分解， CO_2 完全驱出，在 815°C 温度下烧灰至恒重。

灰分是煤在高温下燃烧，除了可燃成分生成气态化合物溢出外，矿物质也发生一系列的化学变化，最终形成以硅、铝氧化物为主的化合物，因此燃烧条件和温度不一样，所生成的灰分量和组成也不同，所以对燃烧条件和温度严格按国标规定方法进行控制。同时测定多个样品时，各个灰皿应放在预先确定好的恒温区，保持温度的一致性。样品在 815°C 温度下灼烧 1h 后还必须作检查性试验，其目的是保证燃烧后残留物中除了极少量的硫酸盐外，不含有任何未燃尽的有机质和未分解的矿物质，当灰分的质量达到恒定时，表明所有的反应已基本完成，因此计算时也以最后一次检查性试验的质量为计算依据。

以上减少灰分测定误差的措施，在实验时还要注意热态的灰分是吸湿性很强的物质，容易吸湿，若在空气中放置的时间太长，灰分的质量会增加，从而影响测定结果。因此，灰皿从高温炉取出后，在空气中的放置时间不要超过 5min，然后移到干燥塔中冷却约 20min，只有冷却时间相同，测定结果才有可比性。刚从高温炉取出的灰皿也不能马上放入干燥塔中，因为这样会使干燥塔内的温度上升，气体受热膨胀，干燥塔内、外的气压存在压差，当打开干燥塔盖子时，外面的空气灌入，造成灰分被吹走。因此，打开干燥塔盖子时，应轻轻移动或慢慢打开盖子上的放气阀，待压力一致后，再将整个盖子移走。

此外，当煤中黄铁矿硫的含量较高时，黄铁矿中的硫被氧化为二氧化硫逸出，而铁被氧化为氧化铁留在灰中，使灰分的测定值比应有的测定值高，在黄铁矿硫含量较低时可忽

略不计,但当增加到一定数量时,会导致空气干燥基元素分析的百分组成超过 100%,这时必须对灰分进行修正,公式见式 (10-9),即

$$A'_{ad} = A_{ad} - 0.8809 \times 0.4298 S_{p,ad} = A_{ad} - 0.3786 S_{p,ad} \quad (10-9)$$

式中 A_{ad} ——实测的灰分含量, %;

$0.3786 S_{p,ad}$ ——铁氧化为氧化铁后增加的质量。

第三节 煤中挥发分及其测定

一、挥发分的定义及生成

煤在规定的温度下,隔绝空气加热 7min,煤受热分解放出的产物质量减去煤中的水分含量,即为挥发分。

煤的挥发分不是煤中固有的挥发物质,而是特定条件下受热分解的产物。它主要由水分、氢、碳的氧化物和碳氢化合物(以 CH_4 为主)组成。但煤中物理的吸附水(包括外在水和内在水)和矿物质 CO_2 不属挥发分之列,必须从中扣除。因此,在测定挥发分产率时,都要同时测定煤的水分,碳酸盐含量高的,还要测定碳酸盐 CO_2 ,以对挥发分进行校正。

煤在隔绝空气的条件下,在不同温度时的热解产物不同,在 20~200℃ 时释出水分、二氧化碳、甲烷等气体;200~500℃ 时含氧官能团分解产生二氧化碳和水分,非芳香族物质呈气态或液态,分解出大量的甲烷、稀烃和低温焦油类物质;500~700℃ 时主要是甲基以及较长侧链分解产生甲烷、氢和一氧化碳等,芳香族碳环聚合成半焦;750~950℃ 时半焦分解,产生大量的氢和一氧化碳、低温焦油和气态产物二次裂解,对热不稳定的原子团从煤基本结构中失去并分解。因此,不同温度有不同的挥发分产率,化学组成也有所不同。可见,挥发分测定是一个规范性很强的实验,一定要在规定的时间和温度下测定。试验证明:在 850~900℃ 的条件下,无烟煤有 1% 的挥发分未逸出,烟煤有 1%~2% 的挥发分未逸出,而褐煤有 2% 的挥发分未逸出;加热时间 6min 比 7min 偏低 0.33%,加热时间 8min 比 7min 偏高 0.17%。可见,时间、温度、隔绝空气是影响挥发分的重要因素。挥发分的测定条件为:在 900℃ ± 10℃ 并隔绝空气的条件下加热 7min,并且要求有不少于 4min 的时间温度处于 900℃ ± 10℃。

二、挥发分测定的意义

(1) 挥发分与煤的变质程度有密切关系,是煤分类中的主要指标。随着煤的变质程度增高,挥发分降低,见表 10-1。

表 10-1 各煤种的挥发分 (%)

煤种	干燥无灰基挥发分 V_{ad}	煤种	干燥无灰基挥发分 V_{ad}
泥炭	70	烟煤	10~50
褐煤	40~60	无烟煤	<10

(2) 挥发分是煤加工利用的重要指标。高挥发分的煤干馏时化学副产品产率高,适于

作低温干馏和气化的原料；中等挥发分的煤黏结性好，可用于炼焦；低挥发分的煤适于民用燃烧等。

(3) 挥发分是燃烧、气化、液化等工艺设备及条件选择的依据。在燃煤中，可根据挥发分来选择适于特定煤源的燃烧设备或适于特定设备的煤源；气化、液化工艺条件的选择要参考挥发分；环境保护中，挥发分是一个制定烟雾法令的依据。

三、挥发分的测定方法

1. 方法要点

煤中挥发分的常规测定方法是將煤样放在一带密闭盖的坩埚中，在一定温度（一般为900℃）下，准确加热一定时间（一般为7min），然后根据试样的质量损失测出挥发分。

挥发分测定方法是个典型的规范性方法，任何试验条件的改变，都会给测定结果带来不同程度的影响。其主要影响因素是加热温度、加热时间和加热速度，其他诸如设备的形式和大小，试样容器的材料、形状、尺寸，甚至容器的支架等都会影响测定结果。因此，任何一个挥发分测定标准方法都对这些细节有严格的规定，操作者必须严格遵守。

2. 操作步骤

称取 $1\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 煤样（褐煤、长焰煤预先压饼，并切成边长为3mm的小方块后称样）置于挥发分坩埚内（见图10-4），将挥发分坩埚放在坩埚架（见图10-5）上，迅速将坩埚架放到预先升温到920℃的马弗炉内，同时计时，调节加热电流，使炉温3min内回升到900℃ $\pm 10^\circ\text{C}$ ，并在此温度下继续加热到总加热时间为7min。然后打开炉门，迅速取出坩埚，在空气中冷却3~5min后放入干燥器中，冷却到室温（约20min）后称重。

计算结果为

$$V_{\text{ad}} = \frac{m_1}{m} \times 100 - M_{\text{ad}} \quad (10-10)$$

式中 m_1 ——煤样加热后失去的质量，g；

m ——煤样质量，g。

3. 空气干燥基挥发分的换算

(1) 空气干燥基挥发分换算为干燥无灰基挥发分。

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}} < 2\%$ 时，换算公式为

$$V_{\text{daf}} = \frac{V_{\text{ad}}}{100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}}} \times 100 \quad (10-11)$$

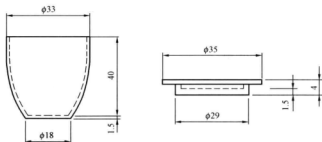


图 10-4 挥发分坩埚尺寸示意图（单位：mm）

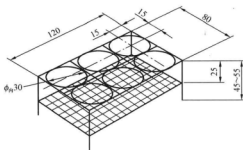


图 10-5 挥发分坩埚架尺寸示意图 (单位: mm)

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}}$ 为 2%~12% 时, 换算公式为

$$V_{\text{daf}} = \frac{V_{\text{ad}} - (\text{CO}_2)_{\text{ad}}}{100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}}} \times 100 \quad (10-12)$$

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}} > 12\%$ 时, 换算公式为

$$V_{\text{daf}} = \frac{V_{\text{ad}} - [(\text{CO}_2)_{\text{ad}} - (\text{CO}_2)_{\text{ad(焦渣)}}]}{100 - M_{\text{ad}} - A_{\text{ad}}} \times 100 \quad (10-13)$$

式中 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}}$ ——煤中的碳酸盐 CO_2 含量, %;

$(\text{CO}_2)_{\text{ad(焦渣)}}$ ——焦渣中的碳酸盐 CO_2 含量, %。

(2) 空气干燥基挥发分换算为干燥无矿物质基挥发分。

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}} < 2\%$ 时, 换算公式为

$$V_{\text{drrmf}} = \frac{V_{\text{ad}}}{100 - M_{\text{ad}} - MM_{\text{ad}}} \times 100 \quad (10-14)$$

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}}$ 为 2%~12% 时, 换算公式为

$$V_{\text{drrmf}} = \frac{V_{\text{ad}} - (\text{CO}_2)_{\text{ad}}}{100 - M_{\text{ad}} - MM_{\text{ad}}} \times 100 \quad (10-15)$$

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}} > 12\%$ 时, 换算公式为

$$V_{\text{drrmf}} = \frac{V_{\text{ad}} - [(\text{CO}_2)_{\text{ad}} - (\text{CO}_2)_{\text{ad(焦渣)}}]}{100 - M_{\text{ad}} - MM_{\text{ad}}} \times 100 \quad (10-16)$$

式中 V_{drrmf} ——干燥无矿物质基挥发分, %;

MM_{ad} ——空气干燥基矿物质质量分数, %。

四、挥发分测定中的若干问题

1. 防止煤样的喷溅

当测定低变质程度的不粘煤、褐煤以及某些无烟煤时, 由于挥发分的快速逸出而将煤颗粒带出, 这些赤热的煤粒使坩埚口出现火花; 当水分和挥发分过高时, 由于它们的突然释出而把坩埚盖吹开, 既带走煤粒, 又会使煤氧化。以上种种情况都会使结果偏高。因此, 在测定挥发分时, 应避免试样粒度过小 (100~200 目的比例不能过大), 试样的水分

不宜过高,但也不能用很干的试样。将试样压成饼可有效地防止喷溅,因此标准中规定褐煤和长焰煤要先压饼,否则会造成结果偏高,而且稳定性不好。

2. 试样氧化问题

试样氧化会导致碳损失而使挥发分偏高。这种现象主要是由于坩埚盖不严密,空气侵入坩埚而产生。对于烟煤,特别是高挥发分煤,此现象并不严重,因为大量挥发分往外逸会阻止空气的侵入;但对焦炭和无烟煤等低挥发分物质,氧化作用可能严重一些,此时可加入几滴挥发性液体(如苯等)来阻止空气侵入。

3. 化合水问题

化合水不是挥发分,但是其含量难以测定,而且含量极少,因此计算挥发分时没有将这部分水分扣除。

4. 操作注意事项

(1) 电偶、表头要定期校正,使用时应注意冷端放在冰筒中或使用冷端补偿器,以保证炉温正确。

(2) 定期测量恒温区,坩埚一定都要放在恒温区内。

(3) 每次放入6个坩埚,以保证每次试验的热容量基本一致。

(4) 使用标准上规定的挥发分坩埚,盖子要严密,带槽的坩埚盖不能用。

(5) 放坩埚的坩埚架不能掉皮,否则会沾在坩埚上影响坩埚的质量。

(6) 保证3min内温度回升到 $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 内,在以后的加热时间内(总加热时间为7min)也不会超过 $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

(7) 在空气中放置的时间不宜过长,以防吸潮,当冷却到一定程度时应立即放入干燥器内。

(8) 褐煤、长焰煤必须压饼,以防喷溅,切成边长为3mm的小方块后再作试验。

(9) 对于无烟煤和焦炭等高变质程度、挥发分低的样品,为了防止严重氧化,可加入几滴挥发性液体(如苯)来阻止空气进入。

(10) 最好用专用的高温炉(无烟囱和通风小孔),如果采用灰分高温炉,则必须将烟囱和通风小孔关闭,避免空气流通。

五、固定碳

固定碳是煤在隔绝空气的条件下逸出挥发分后剩余的有机物,也是煤中有机物的分解产物。它与平常所说的单质炭是有区别的,其主要成分为烃类碳氢化合物。在固定碳的组成成分中C为95%,H为1%~11.3%,N为0.7%~1.5%,S和O为2.02%~2.95%。测定挥发分后,坩埚中的残存物称为焦渣,焦渣由固定碳和灰分组成,将焦渣的质量减去灰分的含量后就是固定碳的质量。因此固定碳的计算见以下公式,即

$$\text{FC}_{\text{ad}} = 100 - (M_{\text{ad}} + A_{\text{ad}} + V_{\text{ad}}) \quad (10-17)$$

$$\text{FC}_{\text{d}} = 100 - (A_{\text{d}} + V_{\text{d}}) \quad (10-18)$$

$$\text{FC}_{\text{daf}} = 100 - V_{\text{daf}} \quad (10-19)$$

六、焦渣特性判断及意义

焦渣的不同特征反映了煤在高温下的黏结、膨胀及熔融性能。例如:对于链条炉,燃用粉状焦渣特征的煤则容易被吹走,造成燃烧不完全,但燃用黏结性强的煤则容易造成灰

渣黏结在炉栅上,增加煤层阻力,妨碍通风;对于煤粉锅炉,黏结性强的煤,喷入炉膛后吸热,立即黏结在一起,形成空心的粒子团,未燃尽就被空气带走了,增加了飞灰可燃物。以上情况均降低了锅炉热效率。因此,焦渣特征判断对燃用煤选择、锅炉运行有一定的参考意义。

煤的焦渣特性分为 8 类,用于判断煤的黏结、膨胀及熔融性能。各焦渣的特征如下:

- (1) 粉状:全部为粉末状,没有互相黏着的颗粒。
- (2) 黏着:用手一碰就成粉末或基本上是粉末,其中较大的团块一碰就成粉末。
- (3) 弱黏结:用手轻压即成小块。
- (4) 不熔融黏结:用力压才成小块,焦渣上表面无光泽,下表面稍有银白色光泽。
- (5) 不膨胀熔融黏结:焦渣形成扁平的块,颗粒的界线不易分清,焦渣上表面有银白色光泽,下表面更加明显。
- (6) 微膨胀熔融黏结:用手压不碎,焦渣上、下表面均有银白色光泽,焦渣表面有较小膨胀泡(或小气泡)。
- (7) 膨胀熔融黏结:焦渣上、下表面均有银白色光泽,焦渣明显膨胀,但高度不超过 15mm。
- (8) 强膨胀熔融黏结:焦渣上、下表面均有银白色光泽,焦渣明显膨胀,但高度超过 15mm。

第四节 快速煤质工业分析仪

传统的煤工业分析采用干燥箱、马弗炉等加热设备来进行,操作步骤繁琐,耗费人力。煤质工业分析仪实现了对煤工业分析各个项目的仪器分析,只要用专用的加样匙往坩埚中加入样品,称量、加热、结果计算全部由仪器自动完成,既节省人力,又缩短实验时间,精确度高,重现性好,而且能同时测定多个样品。煤质工业分析仪除了作为工业分析的用途外,由于利用热天平在加热过程中定期对样品进行称量,直观地反映样品在加热过程中质量变化的情况,因此还可以用于煤燃烧特性分析。煤质工业分析仪早期的产品是由美国力可公司生产的,例如 TGA-601 型工业分析仪。该仪器的主要构件为加热设备、载气系统、热天平等,其温度控制范围为 0~1000℃,温度控制精度可达 4℃,热天平的精度为 0.1mg,测量准确度为 0.03%,载气分别为氮气、氧气、空气。由于水分、挥发分在氮气等惰性环境中测定,因此避免了被氧化的可能,提高了测定的准确度。此外,热天平能够高温称量,省去了降温恒重过程,节省了时间。但是,该仪器的测定条件参照的是美国标准 ASTM-MVA,与我国的标准有一定差距,例如:ASTM-MVA 标准灰分测定温度为 750℃,我国的标准是 815℃;ASTM-MVA 标准挥发分测定温度为 950℃,我国的标准是 900℃。灰分、挥发分不是煤中的固有成分,而是煤在高温下的分解产物,温度不同,测定结果就不同,因此其测定结果与传统方法存在一定的差距,通过将测定条件改为与我国的标准一致后,测定结果与传统方法无显著差异。目前,我国有多家仪器厂生产煤质工业分析仪,其测定原理相同,但外形有一定差别,分别有卧式盆状炉形、卧式环状炉

形、立式管状炉形等。

一、测定原理

自动工业分析仪将远红外加热设备与热态称量电子天平结合在一起，在特定的气氛和规定的温度、时间条件下，对受热过程中失去质量的样品予以称量（在受热过程中每隔1min左右称量一次），并由此计算水分、灰分、挥发分等。由于热天平在称量过程中温度远远高于常温，同时受气流密度、流量等影响，因此造成相对常温实验室称量条件质量增加或减少的现象，这就是浮力效应。假设某物体在常温下的质量为 m_g ，而加热到高温时的表现质量为 m_b ，则浮力效应值 $\Delta m = m_g - m_b$ 。浮力效应值的测定可以通过一个空白坩埚或多个空白坩埚作空白试验来确定。

二、测定仪器的结构

煤自动工业分析仪的结构见图10-6~图10-9。加热的炉膛分为卧式盆状炉形、卧式环状炉形、立式管状炉形等，其中卧式盆状炉形、卧式环状炉形一次能够放置多个样品，而立式管状炉形一次只能放置一个样品。测量水分时，炉温分别能够保持在105~110、115~125、125~135℃；测量灰分时，炉温能够保持在490~510℃和805~825℃；测量挥发分时，炉温能够保持在890~910℃。称量装置包括热天平和秤杆。热天平感量为0.1mg，测量精确度为0.03%；秤杆是安装在热天平传感器上的瓷杆或石英杆，用于承托坩埚，代替秤盘。

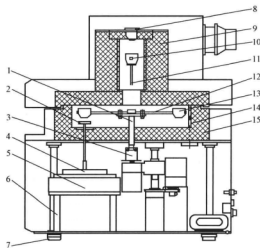


图 10-6 卧式盆状炉形工业分析仪结构示意图

- 1—转盘支杆；2—称样杆；3—分度盘；4—防风罩；
5—天平；6—天平支杆；7—地角螺旋；
8—高温炉上盖；9—高温炉；10、14—热电偶；11—送样机构及送样杆；12—转盘；
13—坩埚；15—恒温炉

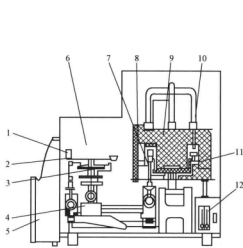


图 10-7 卧式环状炉形工业分析仪结构示意图

- 1—坩埚；2—坩埚架；3—称样杆；4—天平；
5—弃样盒；6—恒温室；7—移动送样装置；
8—炉门；9—高温炉；10—热电偶；
11—样品燃料架；12—流量计

送样装置是一种机械传动装置，能够使坩埚架旋转、升降或者使加热炉升降，完成样品的定时称量，同时将盛煤的坩埚送到规定位置。进气装置使试验满足气氛的要求，同时使气体与样品充分接触；排气装置将试验产生的烟或气体排出炉膛，避免生成的二氧化硫

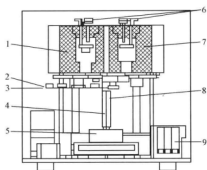


图 10-8 立式管状炉形工业分析仪 (一)

- 1—低温炉；2—坩埚；3—坩埚架；
4—称样杆；5—天平；6—热电偶；
7—高温炉；8—送样装置；
9—流量计

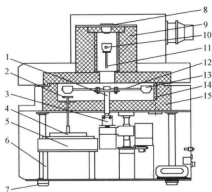


图 10-9 立式管状炉形工业分析仪 (二)

- 1—转盘支杆；2—称样杆；3—分度盘；4—
防风罩；5—天平；6—天平支杆；7—地角
螺旋；8—高温炉上盖；9—高温炉；10—热
电偶；11—送样杆及送样机构；12—转盘；
13—坩埚；14—热电偶；15—恒温炉

被氧化钙固定而影响灰分测定。盛煤的坩埚分为浅壁坩埚、深壁坩埚和挥发分坩埚。浅壁坩埚适用于测定水分、灰分；深壁坩埚适用于测定水分、灰分、挥发分；挥发分坩埚只适用于测定挥发分。测定挥发分时，坩埚要盖上严密的盖子。

三、测定方法

(一) 标准法

1. 方法提要

在浅壁坩埚中称取一定量的空气干燥基煤样，置于工业分析仪的加热炉中，在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 干燥氮气流中加热至恒重，根据煤样的质量损失计算出水分的含量。然后，将干燥后的煤样加热到 $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ ，于氧气流中灼烧至质量恒定，以残留物的质量占煤样质量的百分数作为灰分含量。另用挥发分坩埚称取一定量的空气干燥基煤样于 $900^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 炉膛中，加热 7min，以减少的质量占样品的百分数减去空气干燥基水分作为挥发分含量。该方法的试验条件与常规方法一致，因此可作为常规的通氮干燥法、缓慢灰化法、挥发分测定的替代方法。

2. 分析步骤

水分和灰分的测定可采用复式法（一次同时测定多个样品），可选用卧式盆状炉形工业分析仪、卧式环状炉形工业分析仪进行测定。取若干个已经灼烧至恒重的坩埚放在坩埚架上，仪器自动称取坩埚的质量。往坩埚中加入粒度小于 0.2mm 的样品 $1\text{g} \pm 0.1\text{g}$ ，并均匀摊平。仪器自动称出盛样品坩埚的质量，留出一个或多个坩埚进行空白试验，确定浮力效应值。向仪器中通入氮气，按炉内换气 $30 \sim 60$ 次控制流量，冲洗炉膛 $3 \sim 5\text{min}$ 后，将样品送入已预先加热到 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 或按适当的速率将温度升到 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ 的炉膛内，在此温度下持续加热 60min。然后进行检查性干燥，每隔 10min 称量一次热态样品，温度保持在 $105 \sim 110^\circ\text{C}$ ，直到连续前后 10min 样品质量变化不超过 0.0005g 或样品质量有所增

加为止。对于样品质量增加的情况,以增重前一次的质量作为计算依据。

接着,改通入氧气,按炉内换气 30~60 次控制流量,或者通入空气,按炉内换气 60~120 次控制流量,在 30min 内将温度升高到 500℃,在此温度下保持 30min,然后以 40~50℃/min 的速度将炉温升到 815℃±10℃,在此温度下灼烧 60min。然后进行检查性灼烧,每隔 10min 称量一次热态样品,温度保持在 105~110℃,直到连续前后 10min 样品质量变化不超过 0.000 5g 为止,以最后一次的质量作为计算依据。

挥发分的测定可采用单式法(一次只测一个样品)或复式法,从干燥器中取出若干个已灼烧至恒重的带盖坩埚,放在坩埚架上,仪器自动称出坩埚质量。往坩埚中加入粒度小于 0.2mm 的样品 $1g \pm 0.1g$,盖上盖子,并均匀摊平。仪器自动称出盛样品坩埚的质量,留出一个或多个坩埚进行空白试验,确定浮力效应值。长焰煤和褐煤应压饼,并切成边长为 3mm 的小方块,而低挥发分的无烟煤则加入几滴挥发性液体。将盛有样品的带盖坩埚送入 900℃±10℃的恒温区,准确加热 7min,然后转入 100~110℃恒温箱中冷却,仪器自动称出盛煤样的坩埚质量。放入坩埚后,炉温有所下降,要求 3min 内升回 900±10℃,否则试验作废。为了预防炉温在 3min 之内不能升回 900℃±10℃,可预先加热到 920℃。

3. 结果计算

空气干燥基水分计算见式(10-20),即

$$M_{ad} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (10-20)$$

式中 m_0 ——不带盖坩埚在室温下的质量;

m_1 ——干燥前坩埚与样品的总质量;

m_2 ——干燥后经浮力校正后的坩埚与样品的总质量。

空气干燥基灰分计算见式(10-21),即

$$A_{ad} = \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (10-21)$$

式中 m_0 ——不带盖坩埚在室温下的质量;

m_1 ——加热前坩埚与样品的总质量;

m_3 ——加热后经浮力校正后的坩埚与样品的总质量。

空气干燥基挥发分计算见式(10-22),即

$$V_{ad} = \frac{m_5 - m_6}{m_5 - m_4} \times 100 - M_{ad} \quad (10-22)$$

式中 m_4 ——带盖坩埚在室温下的质量;

m_5 ——加热前坩埚与样品的总质量;

m_6 ——加热后经浮力校正后的坩埚与样品的总质量。

(二) 快速法

1. 方法提要

在不加盖的坩埚中称取一定量的空气干燥基煤样,在规定温度的氮气流中,按规定时间加热后,以减少的质量占煤样的质量百分比作为水分含量。将坩埚加盖之后,逐渐将温度升到 900℃±10℃,准确加热 7min,以减少的质量占煤样的质量百分比作为挥发分含

量。然后,将样品继续在 $815^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 温度下按规定进行灼烧,以残留物占煤样的质量百分比作为灰分含量。

2. 复式法分析步骤

将若干个坩埚放在坩埚架上,仪器分别称出加盖和不加盖情况下的坩埚质量。将 $0.5 \sim 0.6\text{g}$ 放入坩埚中,摊平,仪器自动称出不带盖坩埚与样品的质量,留出一个或多个坩埚进行空白试验,以确定浮力校正。测定水分:以每小时换气 $30 \sim 60$ 次控制氮气流量,对于烟煤和无烟煤升温到 $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,在此温度下加热 $10 \sim 15\text{min}$;对于褐煤升温到 $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,在此温度下加热 $20 \sim 25\text{min}$ 。仪器自动称出加热后坩埚与样品的质量。测定挥发分:打开炉盖,给坩埚盖上盖子,在一直通氮气的情况下,以 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度将温度升到 $900^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,在此温度下,准确加热 7min ,然后在不通入氮气的情况下半开炉门,迅速将温度降到 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 后,再关上炉门,将温度维持在 $300^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,仪器自动称出加热后带盖坩埚与样品的质量。测定灰分:打开炉盖,取下坩埚盖子,关上炉盖,改通入氧气,以每小时换气 $30 \sim 60$ 次控制氧气流量,或者通入空气,以每小时换气 $60 \sim 120$ 次控制空气流量,然后以 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度将炉温升到 $815^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,在此温度下灼烧 $15 \sim 20\text{min}$,仪器自动称出灰化后样品与坩埚的质量。

另外,也可以用单式法测定,除通入气体流量相对小一点外,试验步骤与条件和复式法一样。

3. 结果计算

空气干燥基水分计算见式 (10-20),空气干燥基灰分计算见式 (10-21),空气干燥基挥发分计算见式 (10-22)。由于快速的实验条件与经典的工业分析方法之间存在差距,因此必须对测定值进行校正。将上述的空气干燥基灰分、空气干燥基挥发分换算为干燥基灰分和挥发分,然后按以下的方法进行校正:

选择三种及以上与日常样品相同或相近的样品,组成成分覆盖日常样品范围的样品,根据 GB 212 规定的方法测定水分、灰分、挥发分,并换算为干燥基,每个样品重复测定两次,以其平均值作为真实值 y_i 。也可以用标准样,以标准值作为真实值 y_i 。采用工业分析仪的快速法测定时,每个样品重复测定两次,并换算为干燥基,以其平均值作为测定值 x_i 。得到数组 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 、 \dots 、 (x_n, y_n) ,计算公式为

$$L_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (10-23)$$

$$L_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i \quad (10-24)$$

$$b = \frac{L_{xy}}{L_{xx}} \quad (10-25)$$

$$a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (10-26)$$

$$y = a + bx \quad (10-27)$$

只要将测定值 x 代入校对方程式 (10-27),就能够求出校准值 y 。每台仪器定期测定校对方程。

第十一章 煤的相对密度测定方法

一、煤的相对密度的定义与测定的意义

1. 煤的相对密度的定义与分类

煤的相对密度分为真相对密度和视相对密度两种。真相对密度是指 20℃ 时煤的质量与同温度、同体积（不包括煤的孔隙）水的质量之比；视相对密度是指 20℃ 时煤的质量与同温度、同体积（包括煤的孔隙）水的质量之比。

2. 相对密度测定的意义

煤的真相对密度是研究煤的性质和计算煤层平均质量的重要指标之一；视相对密度是计算煤的埋藏量、设计煤仓和煤的运输磨碎及燃烧计算中所需的指标。

根据煤样的真相对密度和视相对密度，可计算煤的孔隙度，即

$$\text{孔隙率} = \frac{\text{真相对密度} - \text{视相对密度}}{\text{真相对密度}} \times 100(\%) \quad (11-1)$$

二、影响煤的相对密度的因素

(1) 煤的变质程度。煤的变质程度越深，纯煤的相对密度越大。一般褐煤的相对密度 < 1.3，烟煤为 1.3~1.4，无烟煤为 1.4~1.9。

(2) 煤岩组分的影响。同一变质程度的煤，煤岩组分不同，其相对密度也不同，一般丝炭 > 镜煤 > 角质化物质。

(3) 矿物质的影响。由于矿物质的相对密度比有机物大得多（如黏土的相对密度为 2.4~2.6，黄铁矿为 5.0 等），因此相对密度随矿物质，即随灰分含量增加而增大。

(4) 风化作用的影响。因风化后煤的水分和灰分增加了，所以风化后的煤相对密度也增加。

三、相对密度的测定方法

1. 真相对密度的测定方法

(1) 测定原理。以十二烷基硫酸钠溶液为浸润剂，使煤样在比重瓶中润湿沉降，并排除吸附的气体，根据煤排开的水的质量计算煤的真相对密度。

(2) 测定步骤。称取分析煤样 2g，移入比重瓶，加 3mL 12% 的十二烷基硫酸钠溶液，轻轻转动比重瓶，放 15min，使煤样浸润；加 25mL 蒸馏水，在水浴中共沸 20min；取出，加煮沸过（除去气泡）的蒸馏水，在水浴中共沸 20min；取出，加煮沸过（除去气泡）的蒸馏水至瓶口下 1cm；冷却到室温；放入 20℃ ± 0.5℃ 的恒温水浴中 1h（若无恒温水浴，可在室温下放置 3h 并记下室温）；小心加入 20℃ 的蒸馏水（或室温蒸馏水）至瓶口，盖上瓶塞；吸去溢出的水，擦干比重瓶，立即称重。

空白值的测定：同上述步骤，但在比重瓶中不加煤样（只加十二烷基硫酸钠和水）、不煮沸，测出比重瓶、浸润剂及水的质量。

结果计算：用恒温水浴在 20℃ 温度下恒温时，真相对密度计算见式 (11-2)，即

$$\text{TRD}_{20}^{20} = \frac{m_d}{m_0 + m_d - m_1} \quad (11-2)$$

$$m_d = m_2 \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (11-3)$$

式中 m_d ——干燥的质量，g；

m_1 ——比重瓶、浸润剂、煤样及水的质量，g；

m_0 ——比重瓶、浸润剂及水的质量，g；

m_2 ——空气干燥基煤样的质量，g；

M_{ad} ——空气干燥基水分，%。

在室温下测得的结果应按下式进行换算，即

$$\text{TRD}_{20}^{20} = \frac{m_d}{m_0 + m_d - m_1} K_t \quad (11-4)$$

$$K_t = \frac{\text{TRD}_t}{\text{TRD}_{20}} \quad (11-5)$$

式中 K_t ——校正系数，见表 11-1；

TRD_t ——水在室温 $t^\circ\text{C}$ 时的相对密度；

TRD_{20} ——水在 20℃ 时的相对密度。

表 11-1 校正系数 K_t

温度 (°C)	校正系数 K_t	温度 (°C)	校正系数 K_t
6	1.001 74	21	0.999 79
7	1.001 70	22	0.999 56
8	1.001 65	23	0.999 53
9	1.001 58	24	0.999 09
10	1.001 50	25	0.998 83
11	1.001 40	26	0.998 57
12	1.001 29	27	0.998 31
13	1.001 17	28	0.998 03
14	1.001 00	29	0.997 73
15	1.000 90	30	0.997 43
16	1.000 74	31	0.997 13
17	1.000 57	32	0.996 82
18	1.000 39	33	0.996 49
19	1.000 20	34	0.996 16
20	1.000 00	35	0.995 82

2. 视相对密度的测定方法

(1) 测定原理。称取一定量的煤，表面用蜡涂封后（防止水渗入煤的孔隙），放入比重瓶内，以十二烷基硫酸钠溶液为浸润剂，测出涂蜡煤粒所排出的同体积水的体积，减去

蜡的体积，再求出煤的视相对密度。

(2) 测定步骤。取 10~13mm 粒级的煤样 20~30g，在 1mm 筛上筛去煤粉；准确称量筛上煤样，将煤样浸入预先加热至 70~90℃ 的石蜡中，拨动煤粒至不产生气泡；取出，稍冷，倒在塑料布上，冷却至室温，去掉蜡屑，称量，放入比重瓶，加 0.1% 十二烷基硫酸钠溶液，摇荡使煤粒充分浸润，再加 0.1% 十二烷基硫酸钠溶液至距瓶口 1cm 处；放入恒温水浴在 20℃ 下恒温 1h（若无恒温水浴，可在室温下放置 3h，并记下室温）；小心加入 20℃ 的蒸馏水（或室温蒸馏水）至瓶口，盖上瓶塞；吸去溢出的水，擦干比重瓶，立即称重。

结果计算为

$$\text{ARD}_{20}^{\text{20}} = \frac{m_1}{\frac{m_2 + m_4 - m_3}{D_t} - \frac{m_2 - m_1}{D_s}} D_w^{\text{20}} \quad (11-6)$$

式中 m_1 ——煤样的质量，g；

m_2 ——涂蜡煤样的质量，g；

m_3 ——比重瓶、涂蜡煤粒及十二烷基硫酸钠水溶液的质量，g；

m_4 ——比重瓶、十二烷基硫酸钠水溶液的质量，g；

D_s ——石蜡的密度，g/cm³；

D_t ——在 $t^\circ\text{C}$ 时 1g/L 十二烷基硫酸钠溶液的密度，见表 11-2，g/cm³；

D_w^{20} ——水在 20℃ 时的密度，可近似取 1.000 0，g/cm³。

表 11-2

1g/L 十二烷基硫酸钠溶液的密度

温度 (°C)	D_t (g/cm ³)	温度 (°C)	D_t (g/cm ³)
5	1.000 23	21	0.998 26
6	1.000 21	22	0.998 04
7	1.000 17	23	0.997 80
8	1.000 12	24	0.997 56
9	1.000 05	25	0.997 31
10	0.999 97	26	0.997 05
11	0.999 87	27	0.996 78
12	0.999 76	28	0.996 50
13	0.999 64	29	0.996 21
14	0.999 51	30	0.995 91
15	0.999 37	31	0.995 61
16	0.999 21	32	0.995 30
17	0.999 04	33	0.994 97
18	0.998 86	34	0.994 64
19	0.998 67	35	0.994 30
20	0.998 47	40	0.992 48

3. 相对密度测定试验中的注意事项

- (1) 加入十二烷基硫酸钠溶液时,要充分摇荡,使煤粒不附着气泡。
- (2) 擦去毛细管表面的水时,不要吸掉毛细管内的水分。
- (3) 恒温水浴要保证控温准确。
- (4) 取出比重瓶后应立即称重,最好逐个取出,逐个称重,以避免室温的影响。
- (5) 若在室温下测定,需换算为 20°C 下的相对密度。
- (6) 真相对密度煤样要换算成干燥基,得出的相对密度是干燥真相对密度。

第十二章 煤 的 元 素 分 析

煤的元素分析包括煤中碳、氢、氧、氮和硫的测定。由于我国煤质分析标准将硫单独列为一项,因此,这里提到的元素分析是指煤中碳、氢、氮的测定和氧的计算。

第一节 煤中碳、氢、氧、氮的存在形态和测定意义

煤由有机物和无机物两部分组成。无机物主要是矿物质和水;有机物主要由碳、氢、氧、氮、硫等元素组成。其中碳、氢、氧的总和占有机质的95%以上,其中碳元素占60%~98%,氢元素占0.8%~6.6%,氧占1%~30%。氮含量变化范围不大,一般在0.3%~3%之间,而硫元素占0.5%~3%。一般来说随着煤化程度的加深,碳元素含量增加,氢、氧元素含量减少,表12-1是我国各种类别煤的元素组成。

表 12-1 各种类别煤的元素组成 (%)

类 别	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	O _{daf}
褐煤	60~76.5	4.5~6.6	1~2.5	>15~20
长焰煤	77~81	4.5~6.0	0.7~2.2	10~15
气煤	79~85	5.4~6.8	1~2.2	8~12
肥煤	82~89	4.8~6.0	1~2.0	4~9
焦煤	86.5~91	4.5~5.5	1~2.0	3.5~6.3
瘦煤	88~92.5	4.3~5.0	0.9~2.0	3~5
贫煤	88~92.7	4.0~4.7	0.7~1.8	2~5
无烟煤	89~98	0.8~4.0	0.3~1.5	1~4
石煤	93~97	0.5~3.0	0.5~1.0	1~4
泥煤	55~62	5.3~6.5	1~3.5	27~34

煤中各种元素的赋存形式不尽一致。煤中的碳、氢、氧主要以芳香族结构、脂肪族结构以及脂环族结构形式存在,目前一般认为煤是由带脂肪的侧链大芳环和杂环的核所构成,碳是构成这些环的骨架,氢和其他元素结合分布在侧链和桥链上。少量碳以碳酸盐二氧化碳形式存在,少量氢、氧以结晶水形式存在。煤中的氮主要由成煤植物中的蛋白质转化而来,通常为有机氮,其中有些是杂环型;在泥炭和褐煤中又以蛋白质氮(各种氨基酸及其衍生物)的形态存在。

由于在煤的无机组分中也含有少量碳、氢、氧和硫等元素,因此在了解煤中有机质的元素组成及进行煤炭分类时,应以重液(相对密度为1.4或1.35)中洗选后的精煤来测定。

煤的工艺用途主要由煤中有机质的性质所决定，因此了解煤中有机质的组成是必要的。

在动力工业中，煤的元素组成可用来计算煤的燃烧热，煤中的碳和氢是热量的主要来源。1g 碳完全燃烧生成二氧化碳产生 34 040J 的热量，而 1g 氢产生的热量为 143 000J，约为碳的 4 倍，因此它们的含量决定了发热量的高低。氧在煤中以化合态存在，氧本身不燃烧，但加热时容易使有机组分分解成挥发性物质，如烟煤和褐煤含氧量高，所以生成的挥发性物质多，使着火点降低，但氧的含量高，碳氢的含量降低，发热量降低。氮燃烧时，大部分以游离态随烟气排出，从燃烧的角度来说，氮为无用元素，有 20%~40% 在燃烧中变为 NO_x ，随烟气排入大气，增加污染。硫分为可燃硫和不可燃硫，其中可燃硫参与燃烧，释放少量的热量，但其氧化产物为二氧化硫和三氧化硫，既腐蚀锅炉设备，排到大气中也污染环境，此外煤中的黄铁矿硫含量增高，还会使灰熔融性降低，促使锅炉发生结渣，因此硫和氮均为有害元素。

煤中的碳、氢、氧是其有机质的主要组分，反映煤的变质程度。煤中的碳含量随着煤的煤化程度的加深而增加，所以常称煤的煤化程度为煤的碳化程度；煤中的氢含量则随煤的煤化程度的加深而减少；煤中氧的含量也随煤的煤化程度的加深而显著降低。因此，人们很早就以煤的元素组成作为煤炭科学分类的指标之一。例如中国煤分类国家标准中就以干燥无灰基氢作为划分无烟煤小类的指标。

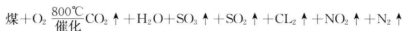
此外，煤的元素组成可用来计算理论燃烧温度和燃烧产物的组成、燃烧理论烟气量、过量空气系数及热平衡，以及估算和预测煤的低温干馏产物和褐煤蜡产率等。因此，元素分析在锅炉设计和运行中有十分重要的意义。

第二节 煤中碳、氢的测定（常规法）

一、煤中碳、氢测定的基本原理

1. 测定原理

（1）燃烧吸收重量法。



煤样在氧气流中燃烧，煤中的碳生成二氧化碳，氢生成水。生成的二氧化碳和水分别被二氧化碳吸收剂和吸水剂吸收，根据吸收剂的增重，计算煤中碳和氢的含量。

对 CO_2 和 H_2O 的吸收反应为



（2）半自动测碳氢。

将一定量的煤样放在瓷舟内，推至 800°C 的石英管中燃烧分解，以净化的氧气为载体，吹进高锰酸银热解产物进行催化氧化，使煤中的氢转化为水，碳转化为二氧化碳，然

后将燃烧分解生成的水和二氧化碳载过铂—五氧化二磷电解池。电解池与仪器之间组成一电化学分析系统。未进样时电解池内阻很大，正、负极之间呈开路状态，无电流流过；当含有水分的气体通过电解池时，水被五氧化二磷吸收生成偏磷酸，电解池内阻减小，启动电解，其电解电流大于 50mA。电解生成的氧气和氢气随载气流排出，而五氧化二磷得以再生复原。

随着电解反应的进行，偏磷酸越来越少，电解电流也随之下降。当下降到 5mA 终点电流时，终点控制器动作，切断电解电源，电解终止。这段时间内的电流与时间的积分值即为电解所耗用的电量，根据法拉第电解定律即可计算出氢的质量 W (g)。

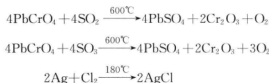
水被电解池吸收后，二氧化碳随载气流吹进装有碱石棉的 U 形吸收管，被碱石棉吸收生成碳酸钠和水，然后根据吸收剂碱石棉的增量即可计算出碳的含量。

2. 碳、氢测定中的干扰因素及其排除方法

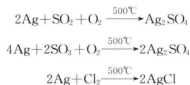
由燃烧反应可知，煤燃烧时，除生成二氧化碳和水以外，还有硫的氧化物、氮的氧化物，氯等生成，这些酸性氧化物和氯若不除去，将全部被二氧化碳吸收剂——碱石棉吸收，使得碳测定值偏高。

为排除这些干扰因素，一般采取以下措施：

(1) 三节炉法中，在燃烧管内用铬酸铅脱硫，以银丝卷脱氯。



(2) 二节炉及半自动测碳、氢法中，用高锰酸银的热分解产物脱除硫和氯。



在燃烧管用粒状二氧化锰去氮的氧化物，在氧气流中燃烧时，在有催化剂的情况下，煤中 20%~60% 的氮生成氮的氧化物，若不除掉，会使碳测定值偏高 0.1%~0.5%。

反应方程为



二、三节炉法碳、氢测定装置

碳、氢测定装置分为三部分，即氧气净化系统、燃烧装置、吸收系统，见图 12-1。第一部分是氧气净化系统，脱除氧气中的二氧化碳和水；第二部分是燃烧装置，煤样在燃烧装置中完全燃烧，煤样中的碳、氢生成二氧化碳和水，硫、氯等元素对测定的干扰在燃烧管内脱除；第三部分是吸收系统，用来吸收煤燃烧生成的二氧化碳和水，根据吸收系统各自的增重，可计算煤中碳、氢的含量。在吸水管和二氧化碳吸收管之间，连接一个装有二氧化锰和氯化钙的 U 形管，用来除氮。

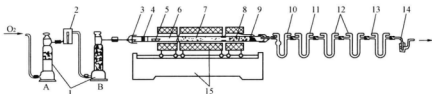


图 12-1 三节炉碳、氢测定仪系统示意图

- 1—气体干燥塔；2—流量计；3—橡皮塞；4—铜丝卷；5—燃烧舟；6—燃烧管；
7—氧化铜；8—铬酸铅；9—银丝卷；10—吸水 U 形管；11—除氮氧化物 U 形管；
12—吸收二氧化碳 U 形管；13—空 U 形管；14—气泡计；15—三节炉及控制装置

1. 氧气净化系统

氧气净化系统的作用是除去氧气中的二氧化碳和水。

氧气净化系统由一个内装 40% 氢氧化钠（或氢氧化钾）溶液的鹅头洗气瓶，一个下部装碱石棉、上部装氯化钙（或过氧酸镁）的气体干燥塔和一个全部装氯化钙（或过氧酸镁）的气体干燥塔组成。

连接的顺序，沿氧气流入方向依次为鹅头洗气瓶→气体干燥塔→气体干燥塔。在两个气体干燥塔之间，装有一个量程为 150mL/min 的氧气流量计。

2. 燃烧装置

燃烧装置分为两个部分，即燃烧管和加热装置（包括测温 and 控温装置）。

（1）燃烧管。

1) 用三节炉法测煤中的碳、氢时，燃烧管内填充有线状氧化铜、铬酸铅、银丝卷，其中氧化铜的作用是使在氧气流中未能完全燃烧的物质进一步氧化为二氧化碳和水。其填充见图 12-2。

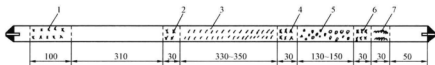


图 12-2 三节炉法燃烧管填充物（单位：mm）

- 1、2、4、6—铜丝卷；3—氧化铜；5—铬酸铅；7—银丝卷

2) 二节炉法中，燃烧管内填充有高锰酸银的热分解产物，具体见图 12-3。

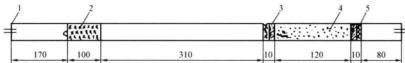


图 12-3 二节炉燃烧管填充物（单位：mm）

- 1—橡皮塞；2—铜丝卷；3、5—铜丝布圆垫；4—高锰酸银热分解产物

应该注意，装有氧化铜的这段燃烧管加热不得超过 900℃，装铬酸铅的这段燃烧管加

热不得超过 600°C ，否则会使填充物熔化黏结，堵塞燃烧管，铬酸铅表面的硫酸铅也会由于温度过高而分解出三氧化硫，不能保证脱硫效果。

(2) 加热装置。碳氢仪的加热装置是第三节（或二节）管式电炉（单管或双管），每个电炉有各自的测温和控温装置。由于试验方法有三节炉法和二节炉法，故电炉亦有三节炉和二节炉。

3. 吸收系统

吸收系统主要由装有吸水剂（氯化钙或过氯酸镁）和二氧化碳吸收剂（碱石棉）的 U 形管组成，见图 12-4 和图 12-5。其作用是吸收燃烧产物——水和二氧化碳。

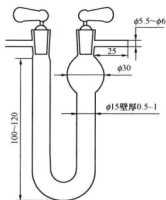


图 12-4 吸水 U 形管
(单位: mm)

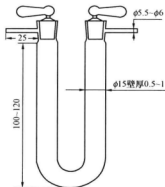


图 12-5 吸二氧化碳 U 形管（或除氧 U 形管）(单位: mm)

在这个系统中，吸水管和二氧化碳吸收管之间连接有内装二氧化锰和氯化钙（或过氯酸镁）的除氮 U 形管。

在该系统中，用作吸水剂的氯化钙中可能含有碱性物质，因而使用前，应先使二氧化碳饱和，并除去过剩的二氧化碳，以免 CO_2 在吸水管中被吸收，确保测定值的准确，不致发生氢高、碳低的现象。

三、煤中碳、氢的测定步骤

1. 空白试验

空白值是指燃烧舟中只放催化剂，不放煤样，按照规定的试验步骤操作时，吸收管的增重值。在氢的测定中，应减掉空白值。

空白主要是由盛煤样的瓷舟表面和催化剂吸附空气中一定量的水分，以及氧气不纯等因素造成的。

吸附空气中水分造成的空白值应在氢测定结果中减掉。

空白试验步骤：通电升温，并按要求通氧气。将第一节炉往返移动几次，然后将新装好的吸收系统和装置连接起来，并检查系统是否漏气，若不漏气即以 $120\text{mL}/\text{min}$ 的流速通氧气 20min 左右。取下吸收系统（并装上另一套），用绒布擦净，在天平旁放置 10min 左右称重。这时，各 U 形管的质量是与试验装置内的压力达到平衡的初始质量。

当第一、二节炉温升到 800℃, 第三节炉温升到 600℃, 并保持各自温度后, 开始作空白试验。空白试验时, 瓷舟内只装与正式试验相当量的催化剂。空白试验时间为 25min, 分析步骤与碳、氢测定操作步骤相同。

重复相同的空白试验, 直至吸水管空白值的差值不超过 0.001 0g, 除氮管和二氧化碳吸收管最后一次质量变化不超过 0.000 5g 时为止, 取两次空白值的平均值作为当天空白值。

2. 煤中碳、氢测定的分析步骤

(1) 将第一、二节炉温控制在 800℃±10℃, 第三节炉温控制在 600℃±10℃, 并使第一节炉紧靠第二节炉。

(2) 在预先灼烧过的瓷舟中称取粒度小于 0.2mm 的空气干燥分析煤样 0.2g (称准到 0.000 2g), 并均匀铺平, 在煤样上盖一层三氧化二铬。可把瓷舟暂存入专用的磨口玻璃管或不加干燥剂的干燥器中。

(3) 接上已测过空白值并称重过的吸收系统, 并以 120mL/min 的速度通入氧气。关闭靠近燃烧管出口端的 U 形管, 打开口端橡皮塞, 取出铜丝卷, 迅速将装有煤样的瓷舟放入燃烧管内, 用推棒推至第一节炉口处, 放入铜丝卷, 塞紧橡皮塞, 旋开 U 形管, 通入氧气, 保持 120mL/min 的流速, 1min 后, 向瓷舟方向移动第一节炉, 使瓷舟的一头进入炉子, 2min 后, 使瓷舟全部进入炉子, 再过 2min, 使瓷舟位于炉子中心, 保温 10min 后, 把第一节炉移回原位。2min 后, 关闭和拆下吸收系统, 用绒布擦净, 在天平旁放置 10min 后称重 (除氮管不必称重)。

(4) 在使用二节炉法进行碳、氢测定时, 第一节炉炉温控制在 800℃±10℃, 第二节炉炉温控制在 500℃±10℃; 空白试验时间为 20min; 燃烧舟位于炉子中心的保温时间为 13min; 其他操作均与三节炉法相同。

3. 结果计算

当煤中的碳酸盐二氧化碳含量小于 2% 时, 计算公式见式 (12-1), 即

$$C_{ad} = \frac{0.272 \ 9 m_1}{m} \times 100 \quad (12-1)$$

当煤中的碳酸盐二氧化碳含量大于 2% 时, 计算公式见式 (12-2), 即

$$C_{ad} = \frac{0.272 \ 9 m_1}{m} \times 100 - 0.272 \ 9 (CO_2)_{ad} \quad (12-2)$$

氢元素含量的计算公式见式 (12-3), 即

$$H_{ad} = \frac{0.111 \ 9 (m_2 - m_3)}{m} \times 100 - 0.111 \ 9 M_{ad} \quad (12-3)$$

式中 C_{ad} ——分析煤样中空气干燥基碳含量, %;

H_{ad} ——分析煤样中空气干燥基氢含量, %;

m ——煤样质量, g;

m_1 ——吸收二氧化碳 U 形管的总增重, g;

m_2 ——吸收水分 U 形管的增重, g;

m_3 ——水分空白值, g;

0.272 9——将二氧化碳折算成碳的因数;

0.111 9——将水折算成氢的因数;

M_{ad} ——分析煤样中空气干燥水分含量, %;

$(CO_2)_{ad}$ ——分析煤样碳酸盐二氧化碳含量。

第三节 煤中氮的测定

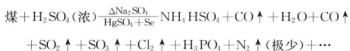
煤中氮的测定方法有开氏法和蒸汽燃烧法。虽然蒸汽燃烧法测氮的准确度较高, 但需用专门的仪器, 而且对系统严密性的要求也较高, 因此目前世界上许多国家都采用开氏法测氮, 我国国家标准也采用开氏法测氮。

一、开氏法测定煤中氮的基本原理

在催化剂存在的条件下, 将煤样与浓硫酸一起加热, 煤中氮转化成硫酸氨, 用水蒸气蒸馏法从碱液中蒸出氨, 以硼酸吸收, 并以标准硫酸溶液滴定。根据硫酸的消耗量, 计算煤中的氮含量。

该方法有以下三个过程:

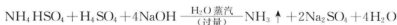
1. 消化过程



消化过程是煤中氮生成硫酸氢氨的过程。加入硫酸钠, 是为了提高浓硫酸的沸点, 即提高消化温度, 以缩短消化时间; 而硫酸汞和硒粉则作为催化剂, 促进消化。

在消化过程中, 有极少量氮生成游离氨, 使得测值偏低。由于无烟煤和贫煤中杂环氮和游离氨生成的比例均偏大, 因此测定值偏低的幅度也偏大。

蒸馏过程:



蒸馏过程是使硫酸氢氨转化成氨, 并被蒸馏出来的过程。如何使硫酸氢氨完全转化成氨, 是该过程的关键。

由于在煤样消化时加入的催化剂硫酸汞容易与氨生成稳定的汞铵络合物 $[Hg(NH_3)_2SO_4]$, 使氨不能完全被蒸馏出来, 因此, 蒸馏时要加入硫化钠 (配成混合碱溶液), 使汞盐生成硫化汞沉淀而不与铵络合, 以保证氨能完全被蒸出。又由于消化时加入过量的浓硫酸后, 蒸馏时须相应加入过量的氢氧化钠溶液, 如果过量的硫酸不能完全被氢氧化钠中和, 就会与硫化钠反应, 放出硫化氢, 一方面拟制氨蒸出, 另一方面也干扰测定。因此, 蒸馏时除加硫化钠外, 还要加入过量的氢氧化钠溶液。

2. 吸收过程



这个过程的关键是使蒸馏出的氨能够完全被硼酸吸收。因此，在蒸馏时，不宜使蒸馏量过大，以免造成吸收不完全或溅入碱滴等不良后果。若发生此类问题，试验应作废。

3. 滴定过程



以标准硫酸溶液来滴定氨，根据硫酸溶液的消耗量，来计算煤中的氮含量。

二、定氮装置

定氮装置包括三个部分，即消化装置、蒸馏吸收装置和滴定装置。

1. 消化装置

消化装置由一个带铝加热体的电炉和温度控制器组成。铝加热体的规格见图 12-6。电炉应能均匀升温，并能保持一定温度，用于消化煤样。

2. 蒸馏和吸收装置

蒸馏和吸收装置用于蒸馏出氨，并吸收于硼酸溶液，见图 12-7。

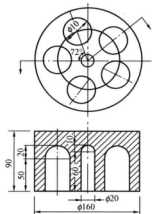


图 12-6 铝加热体尺寸示意图
(单位: mm)

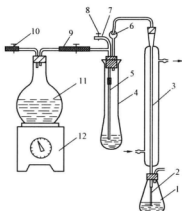


图 12-7 蒸馏和吸收装置

- 1—锥形瓶；2、7—胶皮管；3—直形玻璃冷凝管；
4—开氏瓶；5—玻璃管；6—开氏球；8—夹子；
9、10—胶管和夹子；11—圆底烧瓶；12—万能电炉

3. 滴定装置

微量滴定管的容量为 10mL 分度值为 0.05mL。

三、试验步骤

(1) 在薄纸上称取粒度小于 0.2mm 的分析煤样 0.2g (称准到 0.0002 克)，把煤样包好，放入 50mm 开氏瓶中，加入混合催化剂 2g 和浓硫酸 (相对密度为 1.84) 5mL，然后将开氏瓶放入铝加热体的孔中，并用石棉板盖住开氏瓶的球形部分。在瓶颈上部插入一小漏斗，防止硒粉飞溅。在加热体中心的小孔中放入温度计和热电偶，接通电源，缓缓加热，使温度约达 350℃，保持此温度，直到溶液清澈透明，漂浮的黑色颗粒完全消失为止。对于用上述方法分解不完全的煤样，可将 0.2mm 的分析煤样磨细至 0.1mm 以下，称取 0.2g，用纸包好，放入 50mL 开氏瓶中，加入混合催化剂 2g 和浓硫酸 5mL，再加入



铬酸酐 0.2~0.5g, 按上述方法加热消化, 待溶液稍冷后, 观察其中黑色颗粒状物消失, 且呈现草绿色浆状时, 表示消化完毕。

(2) 将冷却后的溶液用少量蒸馏水稀释后, 移至 250mL 开氏瓶中, 充分洗净原开氏瓶中的剩余物, 使溶液体积约为 100mL, 然后将盛有溶液的开氏瓶放在蒸馏装置上准备蒸馏。

(3) 把直形冷凝管的上端连到开氏球上, 下端用橡皮管连上玻璃管, 直接插入一个盛有 20mL 3% 硼酸溶液和 1~2 滴混合指示剂的锥形瓶中, 玻璃管浸入其中 (距瓶底约 2mL)。

(4) 在 250mL 开氏瓶中注入 25mL 混合碱溶液, 然后通入蒸汽进行蒸馏, 直至锥形瓶中溶液的总体积达到 80mL 为止, 此时硼酸溶液已由紫色变成绿色。

(5) 蒸馏完毕时, 拆下开氏瓶并停止供给蒸汽, 插入硼酸溶液中的玻璃管用蒸馏水洗, 洗液存入锥形瓶中, 用 0.025mol/L 硫酸标准溶液滴定其中的氨, 直至溶液由绿色变成微红色, 即为终点。根据硫酸的用量 (校正空白) 即可求出煤中氮的含量。空白试验是用 0.2g 蔗糖代替煤样, 完全按处理煤样的方法进行试验。

每日在未做正式煤样前, 冷凝管须用蒸汽进行冲洗, 待馏出物体积达到 100~200mL 后, 再作正式煤样。

四、结果计算

测定结果的计算按式 (12-4) 进行, 即

$$N_{ad} = \frac{c\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right)(V_1 - V_2) \times 0.014}{m} \times 100 \quad (12-4)$$

式中 N_{ad} ——分析煤样中空气干燥基氮含量, %;

$c\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right)$ ——硫酸标准溶液的物质的当量浓度, mol/L;

V_1 ——标准硫酸溶液的消耗量, mL;

V_2 ——空白试验时标准硫酸溶液的消耗量, mL;

0.014——氮的毫摩尔值;

m ——煤样质量, g。

第四节 电量—质量法

一、测定原理

一定量的煤样品燃烧产生二氧化碳和水分, 其中水分与五氧化二磷反应生成偏磷酸, 电解偏磷酸, 根据消耗电量计算氢的含量, 而二氧化碳由二氧化碳吸收剂吸收, 根据吸收剂的增重来计算碳的含量。燃烧产生的硫氧化物和氮用高锰酸钾的热解产物除去, 氮的氧化物用二氧化锰除去, 以消除它们对二氧化碳的干扰。

二、电量—质量法的测定步骤

1. 电量—质量法的测定装置与流程

电量—质量法的测定装置与流程见图 12-8, 整个装置由氧气净化系统、燃烧系统、

铂—五氧化二磷电解池系统、吸收系统等构成。氧气净化系统由净化炉、变色硅胶管、碱石棉管、高氯酸镁管组成，以除去氧气中的二氧化碳、水分等杂质，净化炉中填充线性氧化铜，温度控制在 $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ；燃烧系统由燃烧炉和催化炉组成，燃烧炉温度控制在 $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，催化炉温度控制在 $300^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，催化炉中填充高锰酸银；电解池系统由专用电解池（见图 12-9）和积分仪组成，专用电解池套在冷却水套中，池内涂五氧化二磷，电量积分仪数字积分精确到 0.001mg 氢；吸收系统与三节炉法相同。

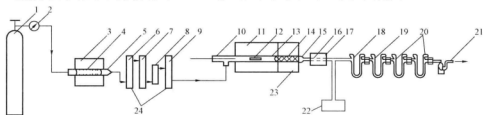


图 12-8 电量—质量法的测定装置与流程示意图

- 1—氧气钢瓶；2—氧压力表；3—净化炉；4—线性氧化铜；5—净化管；6—变色硅胶；7—碱石棉；8—氧气流量计；9—无水高氯酸镁；10—带推杆橡皮塞；11—燃烧炉；12—燃烧舟；13—燃烧管；14—高锰酸银热解产物；15—硅胶铝棉；16—Pt-P₂O₅ 电解池；17—冷却水套；18—除氮氧化物 U 形管；19—吸水 U 形管；20—吸 CO₂ U 形管；21—气泡计；22—电量积分器；23—催化炉；24—气体干燥管

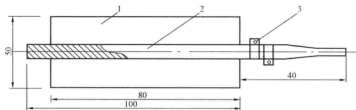


图 12-9 电解池结构及尺寸示意图（单位：mm）

- 1—冷却水套；2—池体；3—电极插头

2. 测定操作步骤

(1) 样品测定。选择电解电极的极性（每天互换一次），通入氧气并控制流量为 $80\text{mL}/\text{min}$ ，接通冷却水，通电升温。当净化炉、燃烧炉、催化炉达到控制温度后，用燃烧舟称取样品 $0.070 \sim 0.075\text{g}$ ，覆盖一薄层三氧化钨，接上质量已恒重的吸收 CO_2 U 形管，保持氧气流量为 $80\text{mL}/\text{min}$ ，启动电解至终点，将氢积分值和时间清零。打开带有推杆的橡皮塞，迅速将燃烧舟放入燃烧管入口端，塞上橡皮塞，用推杆推动燃烧舟，使燃烧舟一半进入燃烧炉口，样品燃烧后（约 30s ），按电解或测定键，将全舟推入燃烧管，停留 2min ，将燃烧舟推入高温带，约 10min 后，电解达到终点，取下吸收 CO_2 U 形管，关闭磨口塞，冷却 10min ，用绒布擦净后称量。若第二支吸收 CO_2 U 形管质量变化不超过 0.0005g ，则忽略不计，记录氢含量读数。

(2) 空白值测定。当净化炉、燃烧炉、催化炉达到了控制温度后，启动电解至终点。在燃烧舟加入三氧化钨，将氢积分值和时间清零，打开带有推杆的橡皮塞，迅速将燃烧舟

放入燃烧管入口端,直接将燃烧舟推入高温带,按空白键或 9min 后按电解键,达到电解终点,记录显示的氢质量。重复上述试验,直到相临两次空白试验的结果相差不超过 0.05g 为止,取两次空白试验结果的平均值作为当天的空白值。

(3) 结果计算:碳元素的计算见式 (12-1),氢元素的计算见式 (12-5),即

$$H_{ad} = \frac{m_2 - m_3}{m} \times 100 - 0.119M_{ad} \quad (12-5)$$

式中 m_2 ——测定样品时的氢读数, g;

m_3 ——空白试验的氢读数, g;

m ——样品的质量, g;

M_{ad} ——样品的空气干燥基水分, %。

第五节 高温燃烧红外热导法

以上介绍的是用手工操作或半自动的方法来测定煤中碳、氢、氮元素的含量,目前较为成熟的仪器分析方法有红外光谱法和热导法。美国力可公司生产的 CHN-1000 测定仪和 CHN-2000 测定仪采用红外光谱法测定碳、氢,然后用热导法测定氮元素。以下介绍美国力可公司生产的 CHN-1000 测定仪和 CHN-2000 测定仪的测定方法。

一、高温燃烧红外热导法测定原理

1. 红外吸收法

样品在 950℃ (1150℃) 及通入氧气的条件下,煤中的碳、氢、氮分别氧化为 CO_2 、 H_2O 、 NO_x , 反应式为



生成的气体通过过滤器除去 SO_2 、 SO_3 , 反应式为



Cl_2 由炉子试剂除去。

去除了燃烧产物中硫的氧化物、氯气等干扰气体后,水蒸气、二氧化碳、氮的氧化物进入混容缸混合均匀,然后定量抽出混合气体进入碳、氢红外检测池,分别测定碳、氢含量。由于水蒸气、二氧化碳对其相应波长红外光具有选择性吸收作用,光强度的衰减遵守比耳定理,即

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (12-6)$$

$$C = -\frac{1}{kl} \ln \frac{I}{I_0} \quad (12-7)$$

式中 I ——入射光强度;

I_0 ——透射光强度;

C ——被测样品高温分解生成的二氧化碳气体 (或水蒸气) 浓度, %;

k ——吸收常数;

l ——光路长度。

由此可见,水蒸气或二氧化碳对某一波长的红外光具有一定的吸收作用,而光强度的衰减与被测样品的浓度存在一定的比例关系,这就是红外吸收法测定碳、氢元素的原理。

2. 热导法

不同气体具有不同的热力学性质,它们的热导率之间存在差异,同时对于多组分共存的组合气体,其导热系数还随着某一组分的含量不同而发生变化,而导热系数的变化又转变为测量热敏电阻的变化,电阻的变化很容易用电桥测量出来。在 CHN 测定仪中,定量从混容缸中抽出一份混合气体,以高纯的氮气作为载气,经过热铜粒(或铜丝)将氮氧化物氧化为氮气,再通过烧碱石棉和高氯酸镁过滤器除去二氧化碳和水蒸气后进入热导池,检测氮的含量,反应式为

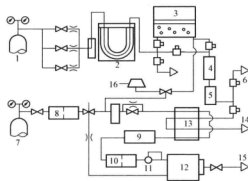


图 12-10 CHN-2000 系统流程图

- 1—燃烧用氧气；2—高温炉；3—混气罐；4—氢红外池；
5—碳红外池；6—红外池排气；7—氮气；8—氮气净化器；
9—催化加热器；10—测量气流净化器；11—流量控制
器；12—热导池；13—剂囊；14—剂囊排气；
15—热导排气；16—压力传感器

二、仪器与试剂

测定仪是美国力可公司生产的 CHN-1000 或 CHN-2000, 目前由长沙开元仪器有限公司与力可公司合作生产的 5E-CHN 所采用的测定方法也是红外热导法, 实现了该类仪器的国产化。图 12-10 为 CHN-2000 系统流程图。

该仪器的燃烧炉可控温度为 $950 \sim 1100^{\circ}\text{C}$, 温度准确度达到 $\pm 1^{\circ}\text{C}$, 燃烧管为 U 形石英管, 管内填充炉子试剂(专利产品), 用于去除硫的氧化物和氯, 样品用锡纸包好, 燃烧后的灰烬由放在 U 形石英管中的坩埚收集。仪器中的红外检测器用于测定煤中的碳、氢, 热导池用于检测煤中的氮元素。仪器中的催化加热管可控温度为 750°C , 用于加热铜丝, 将氮的氧化物还原成 N_2 。仪器中的过滤系统要求气体产物在进入混气罐之前, 必须滤去硫的氧化物和氯气, 另外在测氮之前, 必须过滤掉碳的氧化物、水汽和残余的氧化剂。

系统所用的气体分为助燃气、载气、动力气和用于标定的标准气等。助燃气用于帮助燃烧, 使样品完全氧化为二氧化碳、水汽、氮气、氮的氧化物, 助燃气一般采用高纯氧或普氧, 需要测定氮时, 一般用高纯氧, 纯度达到 99.995%, 主要是防止助燃气体中含有的氮影响煤中氮元素的测定, 而不需要测定氮时, 可使用普氧, 纯度要求达到 99.5%, 尽量不要使用电解氧(含有少量氢, 会影响氢元素测定), 氧气压力要求不小于 0.27MPa; 载气的作用是将测定气体带入热导池中, 同时在电桥测量中起参比作用, 载气采用高纯氮, 纯度要求达到 99.995%, 压力要求不小于 0.27MPa; 动力气用于驱动有关部件工作, 例如进样口开启等, 动力气采用压缩空气, 压力要求不小于 0.27MPa; 用于

标定的标准气有高纯氮气和高纯二氧化碳，用于标定氮和碳，纯度要求达到 99.995%，压力要求不小于 0.27MPa。其他的试剂包括：还原剂纯铜丝，用于将氮氧化物还原成氮；过滤试剂碱石棉、无水过氯酸镁，用于吸收载气或者助燃气中的水分、二氧化碳；标准物质 EDTA 及标准煤样，用于标定 C、H、N 元素；玻璃棉用于隔离粉状的试剂等。

三、分析步骤

1. 仪器开机

打开仪器的稳压电源，电压稳定后，依次打开主机、电脑等；打开氮气、氧气、空气等气体控制阀门，调节出口压力为 0.27MPa，如不测氮，则关闭氮气；通过电脑进入测定软件界面，将炉温调节为 950℃，若为 CHN-1000，则炉温设为 1100℃，催化加热管调节为 750℃，在软件中开启气源开关，仪器开始升温。

2. 仪器稳定阶段

仪器在升温过程中，需要 1~2h 才能达到规定的温度。在未升温时，需要检查各种吸收剂或填充材料以及刚玉燃烧坩埚的使用次数，如果超过规定次数，则应及时更换。预热 1h 后，检查系统内吸附的水分是否驱除干净，擦干并接好过滤管；设置好氧气的流量及时间表，以保证样品完全燃烧；按 Monttor 键检查仪器的各参数是否达到规定值，例如炉温、催化加热管温度、热导池电压、红外池电压等，如果各参数已达到规定值，通过检漏菜单对仪器进行检漏，以检查仪器的气密性，如发现哪一部分漏气，则应查明原因并检修。

3. 空白试验

空白试验的目的是消除仪器气体管道中残余的空气、二氧化碳、水分对分析结果的影响，空白值将在样品测试中扣除。更换气体时应重新进行空白试验，选择好通道，输入“0”使 C、H、N 初始值为零，按“ANALYZE”键，自动进行空白试验，试验次数不少于 6 次，分析完毕，取测定结果比较接近的几次结果的平均值为仪器空白值。

4. 仪器的标定

仪器的标定是通过实测结果与标准值之间的比较和计算，统计出各个元素的校准曲线和公式。通常使用已知 CHN 含量的标准物质（如 EDTA 或其他标准物质）或高纯气体，一般来说，前者使用较多。若采用标准煤标定，则一定要换算为干燥基。每次测定未知样品时都必须进行标定，标定次数不少于 6 次，标定结束后，选择标定的分析结果。在菜单栏上选择“CAL”，提示输入标准物质的 CHN 含量标准值，输入完毕，点“OK”，仪器自动将标准曲线和校正公式显示出来，后面的测试样品以标定的校正公式进行计算。

5. 样品分析

称取无烟煤 0.15g，烟煤 0.15~0.20g，用锡纸包好，放在样品盘上，同时样品的质量由电子天平与主机的联络线自动输入仪器中，点菜单栏“ANALYZE”，样品自动按顺序进样，碳、氢分析约 200s，氮分析约 240s，分析结束后，自动显示结果。

6. 结果计算

当 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}} < 2\%$ 时，以实测的 $C_{\text{ad(print)}}$ 出具结果；若 $(\text{CO}_2)_{\text{ad}} > 2\%$ ，则

$$C_{\text{ad}} = C_{\text{ad(print)}} - 0.2729 (\text{CO}_2)_{\text{ad}} \quad (12-8)$$

式中 $C_{ad(\text{print})}$ ——实测的碳测定值, %;

$(\text{CO}_2)_{ad}$ ——分析煤样碳酸盐二氧化碳含量。

氢元素按式 (12-9) 进行计算, 即

$$H_{ad} = H_{ad(\text{print})} - 0.111\ 9M_{ad} \quad (12-9)$$

氮元素以实测 $N_{ad(\text{print})}$ 出具结果。

四、测定过程的一些影响因素和注意事项

样品的粒度、样品量与样品能否完全燃烧关系较大。样品的粒度越小越有利于完全燃烧, 因此 0.2mm 的样品如果能够用玛瑙研钵继续研细, 将有利于促使样品完全燃烧, 有助于测定的精密度。对于一些低挥发分、高碳的无烟煤等较难燃烬的样品, 适当减少样品量也有利于样品完全燃烧。氧气的流量要根据燃烧特性来调节, 例如高挥发分的样品易于燃烧, 因此初期的供氧量要求大一点, 而低挥发的煤燃烬时间长, 初期供氧量不必过大, 末期供氧量也不能太小。燃烧温度也是保证样品完全燃烧的必要条件, 因此炉温设置应根据说明书要求正确设置, 一定要达到规定的炉温。

每次开机时, 应认真检查化学试剂 (如催化剂、碱石棉、铜丝等) 及燃烧坩埚的使用次数, 以免由于化学试剂失效而影响测定结果, 以及燃烧坩埚使用次数超标而造成灰烬溢出 (高温的灰烬熔融物容易将坩埚和燃烧管黏住, 造成燃烧管被损坏)。

进行样品测定时, 一定等仪器各参数完全稳定时才能开始测试, 例如炉温、红外池电压、热导池电压等参数完全稳定后才开始测试, 否则将造成检测结果精密度很低。如果需要测定氮元素的含量, 所使用的助燃气氧气的纯度一定要达到要求, 否则氧气中含有的少量氮气会造成氮空白值高, 从而影响测定结果。

第六节 高温燃烧热导法

一、高温燃烧热导测定原理

德国 ELEMENTAR 公司生产的 VARIO CHN 测定仪采用的是高温燃烧热导法, 与高温燃烧红外热导法的不同之处在于对碳、氢、氮均采用热导法检测。热导法是根据气体的热导率不同来检测的。热导池由参比池和测量池组成, 参比池只通入氮气, 测量池通入被测量气体和氮气, 参比池和测量池各自测量出来的电阻有差别, 这种差别的大小又与被测量气体的浓度有关, 因此根据这个原理就能检测出碳、氢、氮的含量。VARIO CHN 测定仪安装了两条可升温的吸附柱, 具体工作过程如下: 先除去样品燃烧产生的硫氧化物、卤化物等干扰气体, 再将氮氧化物转化为氮气之后, 然后通过水分吸附柱将水分吸附, 接着通过二氧化碳吸附柱将二氧化碳吸附, 最终剩下氮气, 热导池先检测氮含量, 接着将二氧化碳吸附柱升温, 二氧化碳释放出来, 通过热导池检测碳含量, 最后再将水分吸附柱升温, 水蒸气释放出来, 通过热导池检测氢含量。

二、仪器结构与功能

VARIO CHN 测定仪采用的是两级燃烧管, 能保证样品完全燃烧。一级燃烧管为不锈钢或石英管 (见图 12-11), 其中装填氧化铜, 温度控制在 960℃, 氧化铜为催化



剂,促使 CH_4 、 CO 氧化为二氧化碳;样品燃烧产物接着进入二级燃烧管,二级燃烧管为不锈钢或石英管(见图 12-12),在进气端填银丝,出气端填氧化铜,中间用刚玉球分隔,银丝的作用是除去燃烧产物中的卤素,氧化铜进一步促使 CH_4 、 CO 完全氧化为二氧化碳。

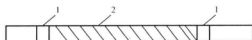


图 12-11 一级燃烧管填充物示意图

1—刚玉球;2—氧化铜



图 12-12 二级燃烧管填充物示意图

1—刚玉球;2—银丝;3—氧化铜

完全燃烧的产物进入还原管,温度控制在 830°C ,从进气端按顺序分别填充了钨粒、氧化铜、铜丝、银丝,各层间用刚玉球分隔,见图 12-13。钨是强还原剂,还原能力为铜的 4 倍,将氮氧化物转化为氮气,同时除去硫氧化物,此时部分二氧化碳被还原为一氧化碳,因此在钨粒后面填充氧化铜,使一氧化碳氧化为二氧化碳,但是部分氮气会被氧化为氮氧化物,于是接着在氧化铜后面填充铜丝,将氮氧化物再次还原为氮气,终端填充的银丝是为了进一步除去残留的卤化物。



图 12-13 还原管填充物示意图

1—刚玉球;2—钨粒;3—氧化铜;4—铜丝;5—银丝

从还原管出来的燃烧产物先后通过两根可升温吸附柱和五氧化二磷干燥管,再进入热导池。可升温吸附柱是专利产品,常温下起吸附作用,当加热到一定温度时,气体又发生脱附作用,水蒸气吸附柱升温到 150°C ,水蒸气开始脱附,而二氧化碳吸附柱升温到 250°C ,二氧化碳开始脱附。

三、测定步骤

1. 试验前的准备工作

开启计算机,进入 Windows 状态。拔掉主机尾气的堵头,将主机的进样盘拿开后,开启主机电源。待进样盘底座自检转动完毕(即自转至零位)后,将进样盘手动调到 0 位后放回原处,打开 He 和 O_2 ,将气体钢瓶上的减压阀输出压力调至 He 为 0.2MPa , O_2 为 0.25MPa 。启动 Varioel 操作软件,检查 Options>Maintenance 中提示的各更换件的剩余测试次数是否还能满足此次测试,通常最应该注意的是还原管、干燥管(可通过观察其颜色变化判断)以及灰分管。

如需检漏,则在未开主机前将操作程序里 Options>Parameters 中 Furnace 1、Furnace 2、Furnace 3 的温度都设置为 0,进入 Options>Miscellaneous>Rough Leak Check,将出现检漏自动测试的对话框(将主机背面的两个出气口堵住;将 He 减压阀的压力降低到与程序对话框中一致),按照其中的提示执行后,点击对话框中的“OK”,检漏开始。检漏测试后,会有文字提示是否通过检漏测试。如果检漏没有通过,可先将重新连接的管路接口进行仔细检查后再连接好,重新进行检漏测试。如果需要判断泄漏发生之处,则进入 Options>Miscellaneous>Fine Leak Check,在对话框中通过点击“<”或“>”选择需要检漏的区域(检查图中蓝色的管路部分),按图中提示选用检漏工具包中

相关号的工具,将管路口堵上或连接上,点击“Start”,开始检测该蓝色管路区域是否有泄漏。

检漏通过后,进入操作程序 Options > Parameters, 输入和/或确认加热炉设定温度,其中:

Furnace 1 (右): 960 ℃。

Furnace 2 (中): 900 ℃。

Furnace 3 (左): 830 ℃。

炉子开始升温直至达到目标值。

2. 空白试验及条件化试验

当温度达到目标值后,可以开始测量。在 Name 栏输入 Blank, 在 Weight 栏输入假设样品质量, 在 Method 栏选 Blank, 点击“ANALYZE”, 仪器自动开始空白试验。当各元素的积分面积达到 N (Area) 和 C (Area) 都小于 100, H (Area) 小于 1000 时, 停止空白试验。

输入样品名 Run, 使用标样 (可以是标准煤样或苯基丙氨酸) 约 100mg, 在 Weight 栏输入质量, 选择通氧方法 std-CHN 或 Phenyl 4, 点击“ANALYZE”, 仪器自动开始 2~3 次条件化试验。

3. 标定

使用苯基丙氨酸 (Phenylalanine) 作为标定的标准物质, 约 100mg, 在 Name 栏输入 Phenyl, 在 Weight 栏输入质量, 选择通氧方法 std-CHN 或 Phenyl 4, 点击“ANALYZE”, 仪器自动开始 3~4 次以上的标定试验。试验结束后, 选择 3~4 次测量结果较为接近的试验结果进行校正, 点击“Calibration”, 仪器自动统计出校正公式和曲线, 后面的样品测量就按照新的校正公式进行计算。

4. 样品测定

Edit>Input 功能的对话框; 或在要输入样品信息的相关行双击鼠标左键, 同样可出现 Input 功能的对话框。在 Name 栏输入相应的样品名称, 在 Weight 栏输入样品质量, 点击“ANALYZE”, 样品开始测定。

5. 结果计算

结果计算与 CHN-2000 测定仪一致。

第七节 氧 的 计 算

氧含量按下式计算, 即

$$O_{ad} = 100 - (C_{ad} + H_{ad} + N_{ad} + S_{t,ad} + M_{ad} + A_{ad}) \quad (12-10)$$

当煤中碳酸盐二氧化碳含量大于 2% 时, 氧含量为

$$O_{ad} = 100 - [C_{ad} + H_{ad} + N_{ad} + S_{t,ad} + M_{ad} + A_{ad} + (CO_2)_{ad}] \quad (12-11)$$

式中 O_{ad} ——分析煤样中空气干燥基氧含量, %;

$S_{t,ad}$ ——分析煤样中全硫含量, %;

M_{ad} ——分析煤样中空气干燥基水分含量, %;

A_{ad} ——分析煤样中空气干燥基灰分含量, %;

$(CO_2)_{ad}$ ——分析煤样中空气干燥基碳酸盐二氧化碳含量, %。

为精确计算 O_{ad} , 应以煤中可燃硫含量代替全硫含量, 考虑到多数煤中可燃硫含量接近全硫含量, 故一般以全硫含量代替可燃硫含量进行计算。

第十三章 煤中全硫及其测定

第一节 煤中硫元素

煤中硫分按其存在的形态分为有机硫和无机硫两种,有的煤中还有少量的单质硫。煤中的有机硫,以有机物的形态存在,其结构复杂,至今了解的还不够充分,大体有以下官能团:

- (1) 硫醇类,如 $R-SH$ ($-SH$, 为硫基)。
- (2) 噻吩类,如噻吩、苯骈噻吩。
- (3) 硫醚类,如对硫醚、硫醚类, $R-S-R$ 。
- (4) 硫蒽类。

煤中无机硫是以无机物形态存在于煤中的硫。无机硫又分为硫化物硫和硫酸盐硫。硫化物硫绝大部分是黄铁矿硫,少部分为白铁矿硫,此外还有少量的 ZnS 、 PbS 等;硫酸盐硫以 $CaSO_4$ 为主。

煤中硫分按其是否在空气中能否燃烧又分为可燃硫和不可燃硫。有机硫、硫铁矿硫和单质硫都能在空气中燃烧,属于可燃硫;硫酸盐硫不能在空气中燃烧,属于不可燃硫。

煤燃烧后留在灰渣中的硫(以硫酸盐硫为主),或焦化后留在焦炭中的硫(以有机硫、硫化钙和硫化亚铁等为主),称为固体硫;煤燃烧逸出的硫,或煤焦化随煤气和焦油析出的硫,称为挥发硫[以硫化氢和硫氧化碳(COS)等为主]。煤的固定硫和挥发硫不是固定的,而是随燃烧或焦化温度、升温速度、矿物质组成的性质和数量等而变化。

煤中各种形态的硫的总和称为煤的全硫(S_t)。煤的全硫通常包含煤的硫酸盐硫(S_s)、硫铁矿硫(S_p)和有机硫(S_o),其关系式为

$$S_t = S_s + S_p + S_o \quad (13-1)$$

如果煤中有单质硫,则全硫中还应包含单质硫。

测定煤中硫含量的方法有很多,但基本上都需要将煤燃烧分解,将各种形态的硫转化为硫的氧化物(SO_2 及 SO_3),然后再选择不同的化学原理进行分析。

第二节 测定硫的重要意义

煤在加热燃烧的过程中,其中硫形成二氧化硫及三氧化硫气体排放到大气中,成为大气污染的主要成分,硫的氧化物在锅炉尾部与水形成硫酸而腐蚀锅炉设备。在炼焦时,煤中的硫大部分转到焦炭中,焦炭中的硫再进入生铁,就会使钢铁变脆。为了脱除焦炭中的硫,必须在高炉炼铁时加石灰石,这就减少了高炉的有效容积,同时还增加了出渣量。另外,黄铁矿含量高的煤,在贮存中由于黄铁矿被大气中的氧氧化而放出热量,此热如果散

发不出去,就会使煤堆温度逐渐升高而自燃。所以,硫分是煤中的有害元素之一,也是评价煤炭质量的重要指标之一。

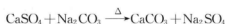
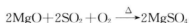
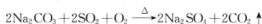
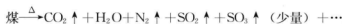
为此,煤炭生产部门、外贸、电力、炼焦等用煤部门都十分重视煤中硫的测定。

第三节 艾氏卡法

一、艾氏卡法基本原理

这个方法是一位名叫艾氏卡的学者于 1874 年提出的,现在它已成为一个经典的方法。

煤样与艾氏卡试剂(一份质量的碳酸钠和两份质量的氧化镁的混合物)均匀混合后,在高温下灼烧,使煤中的各种硫化物转化成二氧化硫和少量三氧化硫,并与艾氏卡试剂中的碳酸钠作用生成亚硫酸钠和硫酸钠,在空气中氧的作用下,亚硫酸钠又转化成硫酸钠。煤中存在的硫酸钙与碳酸钠进行复分解反应,转化为硫酸钠。反应如下:



生成的硫酸盐用水浸取,在一定的酸度下,加入氯化钡溶液,使可溶性硫酸盐转变为硫酸钡沉淀,测定硫酸钡质量,即可求出煤中的全硫含量,其反应式为



二、测定步骤

称取 1g 煤样放在 30mL 的磁坩锅中,加 2g 艾氏卡试剂(以下简称艾氏剂)混合,用玻璃棒搅匀,再加 1g 艾氏剂均匀覆盖在混合物上。

将装有试样的坩锅移入马弗炉中,在 1~2h 内将电炉从室温逐渐升到 800~850℃,并在该温度下加热 1~2h。

将坩锅从电炉中取出,冷却到室温;将坩锅中的灼烧物用玻璃棒轻轻捣碎后转移到 400mL 烧杯中;用洗瓶以热蒸馏水将坩锅内壁冲洗干净,并将洗液收集到烧杯中。

在烧杯中加入热蒸馏水 100~150mL,然后在电炉上煮沸约 5min;将烧杯中的煮沸物用倾斜法通过定性滤纸过滤,用热蒸馏水洗涤残渣 3 次,再将残渣移入漏斗中的滤纸上,用热蒸馏水仔细冲洗 10 次以上,直至洗液总体积约为 250~300mL。

向滤液中滴入 2~3 滴甲基橙指示剂,然后加 1+1 的盐酸调至溶液呈现中性,再过量 2mL,使溶液呈微酸性;将溶液加热到沸腾,在不断搅拌下,慢慢滴加 10% 氯化钡热溶液 10mL;使带沉淀的溶液在近沸状态维持约 2h,冷却或静置过夜。

用致密无灰定量滤纸过滤,并用热水洗涤到无氯离子为止(用硝酸银溶液检验)。

将沉淀连同滤纸移入已知质量的磁坩锅中,先在低温下灰化滤纸(切勿使之着火燃烧),然后在温度为 800~850℃ 的马弗炉内灼烧 20~40min,取出坩锅,在空气中稍加冷

却后,再放入干燥器中冷却到室温(25~30min)称重,求得硫酸钡沉淀的质量。

空白实验:每配制一批艾氏剂或其他任一试剂时,应进行两次以上空白实验(不加煤样),操作步骤与试样测定相同。两次测定的差值不能大于0.0010g(BaSO_4),取其算术平均值作为空白值。

三、结果计算

$$S_{\text{t,ad}} = \frac{0.1374(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (13-2)$$

式中 $S_{\text{t,ad}}$ ——分析煤样中的全硫含量,%;

m_1 ——硫酸钡质量,g;

m_2 ——空白实验的硫酸钡质量,g;

0.1374——由硫酸钡换算为硫的系数;

m ——煤样质量,g。

四、提高测定结果准确度的措施

艾氏卡试剂中氧化镁的作用有两点:一是防止硫酸钠在较低温度下熔融,使被加热物保持疏松状态,增加煤样与空气的接触面积,促进其氧化;二是与硫化物作用生成硫酸镁。

灼烧煤样与艾氏剂的混合物时,为了避免煤中挥发物和硫化物(即 SO_2)很快逸出而不能被艾氏剂完全固定,要从室温开始升温加热,且升温速度要慢,务必在1~2h内加热到800~850℃;此外在灼烧过程中,要半开启炉门,以使空气进入。

因为质量法是根据硫酸钡沉淀的质量来计算分析结果的,所以对硫酸钡的沉淀有严格的要求。首先要求沉淀要完全,要纯净(不带杂质);其次是硫酸钡沉淀颗粒要大,不能穿滤。为此,在操作中采取以下措施:

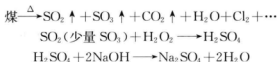
- (1) 控制一定的酸度使沉淀完全。溶液酸度是微酸性。
- (2) 加入过量的氯化钡溶液时,要缓慢地将之滴入热溶液中,切勿一次加入10mL。
- (3) 沉淀操作完毕后,要放置一段时间(过夜,使硫酸钡沉淀颗粒增大)。
- (4) 硫酸钡沉淀要用热水洗净。操作过程中要用少量水进行多次洗涤,不宜用水过多,否则有部分溶解的可能。
- (5) 灼烧硫酸钡沉淀时,必须从低温开始。因为当加热到600℃时,滤纸中的碳可能使 BaSO_4 沉淀还原成 BaS ,所以会使结果偏低。

第四节 高温燃烧中和法

一、高温燃烧中和法的测定原理

煤样在高温下于氧气流中燃烧,煤中各种形态的硫都氧化分解成硫的氧化物,然后捕集在氧化氢的溶液中,使其形成硫酸溶液然后用标准氢氧化钠溶液进行滴定,以求出煤样中全硫含量。

反应式为



二、仪器设备

高温燃烧中和法使用装置见图 13-1。它由三部分组成，即硅碳管高温炉、可控硅温度控制器和吸收系统，现分别简要介绍如下。

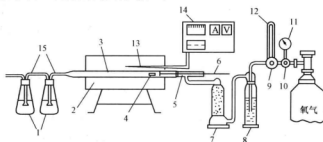


图 13-1 高温燃烧中和法的装置和流程示意图

- 1—过氧化氢吸收瓶；2—管式电炉；3—刚玉燃烧管；4—燃烧舟；5—T 形管；6—推杆；
7—干燥塔；8—洗气瓶；9—针形阀；10—减压阀；11—压力表；12—流量计；13—热电偶；
14—高温表；15—导气管

(1) 硅碳管高温炉：以碳化硅为主要原料 ($\text{SiC}=97\%$)，经高温结晶制成的管状电加热元件。它的规格很多。

(2) 可控硅温度控制器：具有体积小、质量轻、无噪声、操作简便等优点。

(3) 吸收系统：由两个三角烧瓶组成，在三角烧瓶的进气管末端有一个由玻璃管烧结而成的气体过滤器。

三、仪器使用前的准备

仪器安装完毕后，必须测定炉内燃烧管中各区段温度的分布及其高温带的长度，以选择煤样在燃烧管中放置的位置。测定方法如下：

接通电源，使炉温逐渐升到 1250°C ，并恒定在此温度。另取一对已校正过的铂铑—铂热电偶及高温计，把该热电偶从燃烧管的一端逐渐插入到适当部位，测温，然后每隔 2cm 测定并记录温度一次，以确定燃烧管内 500°C 以下（预热区）和 1250°C （高温燃烧带）的位置。

在镍铬丝推棒上做两个记号，一个是把燃烧舟推到 500°C 的位置（距离），另一个是把燃烧舟推到高温带的位置（距离）。

气密实验：仪器按图连接好以后，关上通氧管，在吸收系统部分安装一个吸收瓶，用真空泵连续地抽气，如吸收瓶中不再产生气泡，即表示不漏气。

四、试剂的配制

3% 过氧化氢吸收液：取 30mL 浓度为 30% 的过氧化氢溶液，加入 970mL 蒸馏水，加 2 滴混合指示剂（甲基红与甲基蓝），用稀硫酸或氢氧化钠溶液中和到溶液呈现钢灰色。

此溶液中和后隔一段时间（一般是过夜以后）会呈现酸性，此时应重新中和。

用量筒量取 100mL 已中和的过氧化氢溶液，倒入两个吸收瓶中，用带有气体过滤器的橡皮塞盖紧。

五、样品分析

称取 0.2g 左右的煤样于燃烧舟中，盖上一薄层三氧化钨催化剂。

将燃烧炉加热并恒温于 1250℃；接上两个吸收瓶，把盛有煤样的燃烧舟再放在燃烧管的末端，随即用带有 T 形管的橡皮塞密闭燃烧管的末端；打开通气管，通入氧气，使氧气流量为 350mL/min；把瓷舟推到 500℃ 的位置上预热 5min，再推到高温处，保温 10min。

燃烧结束后，用弹簧夹夹住通风的橡皮管，停止通入氧气；先取下紧连硅橡胶管的吸收瓶，然后逐个取下，关闭水力泵；打开燃烧管末端的橡皮塞，用镍铬丝钩取出燃烧舟。

打开吸收瓶的橡皮塞，用蒸馏水清洗气体过滤器 2~3 次，在吸收瓶中加入 3~4 滴混合指示剂，用标准 NaOH 溶液进行滴定，溶液由桃红色变为钢灰色，即为滴定终点，记下 NaOH 溶液的用量。

空白实验：在燃烧舟中装入一薄层三氧化钨（不加煤样），按上述实验步骤测定空白值。

六、测定结果计算

$$S_{\text{ind}} = \frac{0.016(V - V_0)C}{m} \times 100 \quad (13-3)$$

式中 S_{ind} ——分析煤样中全硫含量，%；

V ——煤样测定时 NaOH 用量，mL；

V_0 ——空白测定时 NaOH 用量，mL；

0.016——硫的毫摩尔值；

C ——NaOH 溶液的物质的量浓度，mol/L；

m ——煤样质量，g。

七、煤中氯的校正方法

由前面的反应式得知，燃烧时煤中有 Cl_2 析出，它与 H_2O_2 作用生成 HCl 而干扰测定，因此必须在滴定时，将其消耗的标准 NaOH 扣去。反应式为



一般煤中氯含量极少，可不作校正，但对氯含量高于 0.02% 的原煤以及用氯化锌减灰的精煤，应按以下方法进行校正：先配制羟基氢化汞 $\text{Hg}(\text{OH})\text{CH}$ 溶液：称取 6.5g 羟基氢化汞溶于 500mL 蒸馏水中，充分搅拌后，放置片刻，过滤，在滤液中加入 2~3 滴混合指示剂，用稀硫酸溶液中和至中性，贮于棕色瓶中（不能超过一星期）。在用氢氧化钠标准溶液滴定过氧化氢吸收液到终点后，往溶液中加入 10mL 羟基氢化汞溶液，此时氯离子与羟基氢化汞产生置换反应，溶液变成碱性，呈现绿色，再用硫酸标准溶液进行反滴定，记下硫酸的用量。全硫结果按下式计算，即

$$S_{\text{t,nd}} = \frac{C_1(V_1 - V_0) - C_2V_2}{m} \times 100 \quad (13-4)$$

式中 $S_{\text{t,nd}}$ ——分析煤样中全硫含量, %;

C_1 ——氢氧化钠溶液的物质的量浓度, mol/L;

V_1 ——煤样测定时氢氧化钠的用量, mL;

V_0 ——空白测定时氢氧化钠的用量, mL;

C_2 ——硫酸的物质的量浓度, mol/L;

V_2 ——硫酸的用量, mL;

m ——煤样质量, g。

八、测定结果的校正问题

用高温燃烧中和法测定煤中硫时, 由于许多因素的影响, 如煤在燃烧时各种形态的硫未完全转化为硫的氧化物, 硫的氧化物未被 H_2O_2 完全吸收, 以及测定系统中的酸性物质被带入吸收液等, 使其测定的结果不能与艾氏法完全一致, 为此必须对测定结果进行校正。校正方法有以下两种:

1. 校正系数法

(1) 在 $S_{\text{t}} < 1\%$ 时, 高温燃烧中和法的结果要高于艾氏法测定的结果, 须除以 1.05。

(2) 在 $S_{\text{t}} = 1\% \sim 4\%$ 时, 高温燃烧中和法的结果能与艾氏法结果取得一致, 不再进行校正。

(3) 在 $S_{\text{t}} \geq 4\%$ 时, 高温燃烧中和法的结果低于艾氏法结果, 须乘以 1.05。

2. 标准溶液浓度(或滴定度)校正法

用已知全硫含量的标准煤样来校正氢氧化钠溶液的摩尔浓度或滴定度。滴定度是指 1mL 滴定溶液相当的被测成分的质量数(g)。在本方法中, 滴定度是指 1mL 标准氢氧化钠溶液相当的硫的质量(g)。

标准氢氧化钠溶液滴定的方法: 称取 0.2g 左右的标准煤样(准确到 0.0002g), 置于燃烧舟中, 再盖上一薄层三氧化钨催化剂, 然后按样品步骤进行实验, 记下 NaOH 溶液的用量, 然后按下式计算, 即

$$T = \frac{mS'_{\text{t,nd}}}{100V} \quad (13-5)$$

式中 T ——标准氢氧化钠对硫的滴定度, g/mL;

$S'_{\text{t,nd}}$ ——标准煤样中硫的含量, %;

V ——滴定时消耗的标准氢氧化钠溶液的体积, mL;

m ——标准煤样的质量, g。

九、提高测定准确度的措施

为了得到准确的测定结果, 必须使煤中各种形态的硫均能氧化或分解成硫的氧化物。硫化物硫和有机硫约在 500°C 时开始氧化或分解, 但硫酸盐较难分解(CaSO_4 在 1150°C 开始分解), 为了降低其分解温度, 可采用石英砂氧化铝、磷酸铁等作催化剂。目前我国标准中采用三氧化钨作催化剂, 以求降低燃烧温度, 延长燃烧管及高温炉的寿命。经过试验

证明, 燃烧温度为 1150°C 时, 以三氧化钨作催化剂, 测得全硫的结果能与艾氏法结果一致。

由于煤燃烧时有挥发物产生, 为防止挥发物骤燃逸出或爆燃, 必须使煤样逐步受热, 故标准中规定, 煤样先在 500°C 温度下燃烧 5min, 使煤样中挥发分大部分析出, 然后再推入 1200°C 高温区燃烧 10min。遇到褐煤时, 试样更应该慢慢推入。

为了使高温下生成的二氧化硫气体易被过氧化氢溶液吸收, 吸收瓶入口管末端安装了气体过滤器, 使二氧化硫气流分成许多细流 (在溶液中形成无数小泡), 以增加二氧化硫气体与过氧化氢的接触表面, 从而提高吸收效率。

为使煤样完全燃烧, 测定过程中应保持一定的氧气流速, 否则结果会偏低。

测定系统严密不漏气是保证分析结果准确的重要条件, 因此在仪器使用过程中要经常检查整个系统的气密性。

第五节 库 仑 法

一、库仑法的化学原理

1. 氧化还原当量

(1) 氧化与还原。在某些化学反应中, 一些原子或离子把电子转给另一些原子或离子, 这种有电子得失的反应称为氧化还原反应。物质失去电子的变化称为氧化; 物质得到电子的变化称为还原。反应中夺取电子的物质称为氧化剂; 给出电子的物质称为还原剂。

例如: 反应式中右上角标记的 $2+$ 、 0 等称为化合价; $+e$ 和 $-e$ 表示得失的电子。

(2) 氧化还原当量。任何一个化学反应中, 参与反应的物质都以一定的量相互作用, 这个彼此相当的质量称为当量。氧化还原当量是以物质在反应中得失电子数为基础的, 与得 (失) 一个电子相当的质量就是该物质的当量。如用 E 表示物质的克当量, M 表示物质的克分子质量 (g), m 表示氧化还原反应中得失的电子数, 则 E 、 M 、 m 之间的关系为

$$E = \frac{M}{m} \quad (13-6)$$

2. 电解及法拉第电解定律

(1) 电解。图 13-2 为由 CuCl_2 溶液和电极组成的电解池, CuCl_2 称为电解质, 电解池中与外电源正极相连的电极称为阳极, 与负极相连的称为阴极。

当电解池的电极与外电源接通后, 负离子 Cl^- 移向阳极, 在阳极释放电子而被氧化; 正离子 Cu^{2+} 移向阴极, 在阴极上得到电子而被还原。电解后, 分别在阳极和阴极上生成氯气和金属铜两种新的物质。电解反应为

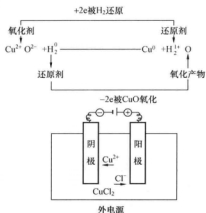


图 13-2 电解原理图



即



这种在电流作用下使电解质分解的作用叫做电解作用，电解反应也是氧化还原反应，也可根据电子得失数求出氧化还原当量。在电解 CuCl_2 溶液中，参与反应的电子数为 2，因此 CuCl_2 的克当量为

$$E(\text{CuCl}_2) = \frac{M(\text{CuCl}_2)}{2} = 67.5\text{g}$$

Cu 的克当量为

$$\text{Cu} = \frac{M(\text{Cu})}{2} = \frac{64}{2} = 32\text{g}$$

(2) 法拉第电解定律。通电于电解溶液后，在电极上析出 1 克当量任何物质（或 1g 当量任何电解质发生电解反应），需要 96 485C 电量，近似计为 96 500C 的电量，这就是法拉第电解定律。有了这个定律，即可通过电解反应时消耗的电量来确定电解物的量。例如在电解 CuCl_2 溶液中，要在电极中析出 32gCu 就需要 96 500C 的电量，或者说如在电解时耗用了 96 500C 的电量，在电极上肯定能得到 32gCu。

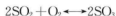
库仑滴定法测煤中全硫就是测定电解反应时所消耗的电量，根据法拉第电解定律来计算硫含量的过程。

二、库仑测硫仪的化学原理

煤样在 1150℃ 高温和催化剂条件下，于净化过的空气流中燃烧，煤中各种形态的硫均被燃烧分解为 SO_2 和少量 SO_3 而逸出。反应式为



此外在高温下，存在 SO_2 和 SO_3 的可逆平衡反应，即



在 1150℃ 温度下，硫燃烧分解后， SO_2 约占 96%， SO_3 约占 4%。

生成的 SO_2 和少量 SO_3 被净化的空气流带到电解池内，与池内的水化合生成亚硫酸 H_2SO_3 和少量的硫酸 H_2SO_4 ，即



在电解池内装有碘化钾 KI（电解质）水溶液，在电解池的两个铂电极上通以直流电，则产生如下反应，即



电解产生的碘与生成的亚硫酸反应为



从以上反应式得知, 反应中硫失去的电子数为 2, 所以硫的克当量是 $32/2=16\text{g}$ 。这就是说如果在电解碘化钾生成碘的过程中消耗了 96 500C 电量, 就有相当于有 16g 硫生成的亚硫酸被氧化为硫酸。有了这个关系就可以很方便地计算出煤中全硫的百分比含量。例如测定一份质量为 m 的煤中全硫时, 测硫仪的电量积分器显示的电量为 Q , 则煤中全硫含量应为

$$S_{\text{t,ad}} = \frac{16 \times Q \times 1.06}{96\,500m} \times 100 \quad (13-7)$$

式中 1.06——校正系数;

Q ——电解消耗的电量, C;

96 500——法拉第电量, C;

16——硫的摩尔质量, g/mol;

m ——煤样的质量, g。

校正系数包括对 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 的可逆平衡 (在 1150°C 时约有 4% SO_3 生成率) 的校正和由于其他因素使测定结果偏低的校正, 如 SO_2 与 H_2O 作用的校正。

三、自动测硫仪的结构及各单位的功能

ZCL 型自动测硫仪采用库仑滴定法测定煤中全硫。整个仪器由空气预处理和输送单元、温度和试样推进控制单元、燃烧炉、库仑滴定速度和终点控制单元、电解池和搅拌器及库仑电量积分器等组成。

1. 空气预处理和输送单元

该单元包括干燥塔、空气流量极和电磁泵等, 见图 13-3。

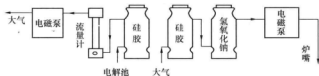


图 13-3 空气预处理单元组成示意图

(1) 干燥塔: 因为库仑滴定法中, 煤样是在空气流中燃烧, 所以进入燃烧管的空气流必须用硅胶、氢氧化钠除去水分等杂质, 防止它们对 SO_2 测定的干扰, 由于从电解池中抽出的空气含水量较大, 因此在指示空气流量前必须装一硅胶干燥塔, 以防止水汽进入流量计。

(2) 流量计: 玻璃管玛瑙浮子流量计, 流速为 $0\sim 1000\text{mL}/\text{min}$, 配有一针形阀, 用以调节流速。

(3) 电磁阀: 泵体是一个可伸缩的皮碗, 其进气嘴和出气嘴处各装有一个硅橡胶膜瓣, 分别使空气只能进或只能出。在皮碗背面安有一电磁铁, 电磁铁下放有一线圈。通电后, 皮碗就左右振动, 使空气从进气嘴抽入, 从出气嘴压出。仪器采用一泵二用制, 即两组进口气口分别用在供气和抽气上, 见图 13-4。供气速度为 $1500\sim 2000\text{mL}/\text{min}$, 抽气速

度为 1000mL/min。这样每分钟可用 500~1000mL 的空气封闭燃烧管的试样进口处，即采用所谓的开管燃烧法，以便于试样在燃烧管中的进出。

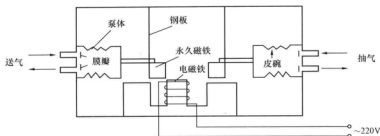


图 13-4 电磁阀内部结构示意图

2. 温度和试样推进控制单元

温度控制器和试样推进控制器装在一个机箱内，其面板见图 13-5。控温采用 XCT-101 表头，精度一级，外接电阻 15Ω，采用铂—铂铑热电偶，控温精度为 ±20℃。试样推进程序为：启动“开”钮，试样舟便自动进入燃烧管，于 600℃ 处停留 45s，然后自动推进到 1150℃ 处停留 4min15s，最后自动返回。

3. 燃烧炉

燃烧炉采用一端接线的双螺纹硅碳管作为加热元件。通常在硅碳管处套一高刚玉管，然后裹以硅酸铝棉保温，石英、高刚玉或瓷质燃烧管直接置于硅碳管内，见图 13-6。本法采用 1150℃ ± 20℃ 作为燃烧分解煤样的温度。

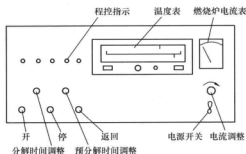


图 13-5 温度和试样推进控制单元面板示意图

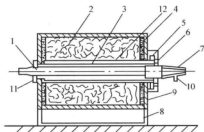


图 13-6 燃烧炉结构示意图

1—内刚玉管；2—保温炉（填充物为高温石棉）；
3—硅碳管；4—陶瓷垫板；5—隔热垫片；6—炉头固定支架；7—进样口；8—支撑脚；9—炉金属外壁；
10—进气口；11—固定螺母；12—外刚玉管

4. 电解池及搅拌器

电解池由聚苯乙烯塑料制成（故勿用丙酮、乙醇等有机溶剂洗涤电解池），其结构见图 13-7。在电解池上盖固定有一对铂制电解电极（约 1cm²）和一对铂制指示电极（约 0.15cm²）；上盖与壳体用橡胶密封圈密封；电解阴极置于电解池中心，阳极置于电解池的边缘，此处为搅拌速度最快处，使电解产生的碘能迅速扩散。电解池下部有一烧结玻璃熔板气体过滤器，使燃烧气体产物以小气泡形式分散于电解池内。电解池内还放有一塑料

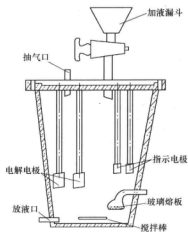


图 13-7 电解池及搅拌器结构示意图

封装的铁芯棒，用一旋转磁场驱动这个铁芯搅拌器，搅拌速度为 2000r/min。为避免铁芯棒搅拌器磨损电解池的底部，可在电解池底部放一硬塑料膜片。

5. 库仑电量积分单元

库仑电量积分器内装有模 $\frac{16 \times 1.06}{96\,500}$ 数转换、计数—译码电路，用于计测电解时所耗用的电量。仪器内部作了校正，使电量积分仪显示的 0.000 1 代表 0.000 1mg 硫，所以只要将仪器显示数除以试样量 (mg)，再乘以 100，即为煤中全硫的百分含量。

自动测硫仪用一对通以 $10\mu\text{A}$ 电流的铂电极指示电解池中碘和碘离子浓度的变化。在库仑滴定前和库仑滴定到达终点后，由于溶液中有极少量碘和大量碘



离子，在一对铂指示电极上有下述可逆平衡存在，即
此时，这对指示电极间的电位接近于零，有近 $10\mu\text{A}$ 电流通过，电解终止。在二氧化硫随空气进入电解池后，这少量的碘即与其发生还原反应，由于碘的消失，破坏了上述平衡，指示电极间的电位升高， $10\mu\text{A}$ 的电流消失，电解开通。当电解到电解液中又有少量碘存在时，上述可逆平衡恢复，指示电极间又有 $10\mu\text{A}$ 电流通过，电解立刻终止。整个仪器的安装见图 13-8。

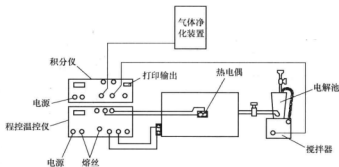


图 13-8 定硫仪安装示意图

四、样品测定

在磁舟上称取 50mg 左右的煤样（称准到 0.000 2g），于煤样上面覆盖一薄层三氧化钨；将称入样品的磁舟放在仪器的石英托盘上，启动温控程控单元左下方的“开”按钮，试样即随石英托盘进入燃烧炉；按预先规定的程序，分别在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 处停留 45s、 1150°C 处停留 4min15s；试样燃烧后，库仑滴定即自动进行，待石英托盘和瓷舟返回原来位置时，仪器发出声响，实验结束，记下积分仪读数。按上述方法进行下一试样的分析。

实验最好连续进行，如中间间隔时间太长，应加烧一个废样，然后再正式进行分析。

五、仪器使用方法及维护

当烧结玻璃熔板及其管道有黑色沉积物时，应及时进行清洗，否则抽气部分的乳胶管将抽瘪，流量计浮子将逐渐下降，导致结果偏低。清洗方法如下：取下电解池（不必将盖打开），在电解池中先放入一些水，以不漫到熔板为宜，将电解池倾斜放置，用滴管在熔板的支管中注入新配制的洗液（5g 重铬酸钾和 10mL 水，加热溶解冷却后缓缓加入 10mL 浓硫酸），待洗液流净后，再反复加入 2~3 次即可除去熔板及支管中的黑色沉积物。从加液漏斗注逢来水入电解池内，让其充满并自然溢出，用洗耳球从熔板支管中抽水，洗至不残留洗液，熔板应“洁白如初”，并用滤纸条吸干熔板及其支管中的水。将电解池装好，打开电磁泵，用空气吹干玻璃熔板及其支管，然后再加入电解液投入使用。当燃烧管与电解池间的二通活塞有黑色沉积物时，用滤纸条擦净即可。

如烧结玻璃熔板清洗后，流量计指示的流速仍达不到 1000mL/min，或虽可达 1000mL/min，但熔板处没有气泡或气泡很少，则需检查电磁泵到电解池的各部分是否漏气，其中包括连接的乳胶管、硅橡胶管、气体净化管的橡胶塞处等。

为消除煤样的爆燃和减小玻璃熔板变黑程度，可于燃烧管内充满硅酸铝棉，其厚度为 3~4mm。为使硅酸铝棉大小合适，可用燃烧管进口端在硅酸铝棉上打上一个印记，按此印记剪下硅酸铝圆块，然后用头部直径与此圆块相仿的推棒，将硅酸铝棉推到高温区后沿处，在近出口处，再放一小团玻璃棉。

切勿用手触摸指示电极与电解电极，否则会沾污电极。在实验完毕，放出电解液时，如忘将库仑积分仪面板上的电解调节选择钮置“零”位，则会在电极和指示电极上蒙上一薄层碘，产生电极沾污。指示电极一旦沾污，终点控制即失灵，常导致过滴定，此时可打开电解池，取出电极，用乙醇或丙酮擦洗。在加放电解液及洗电解池时，注意不要把溶液洒到搅拌器的插头和插座上，否则也会使终点控制失灵。若把溶液洒到搅拌器插头上，可将置于搅拌器上的插头打开，用丙酮或乙醇清洗，吹干后装好即可。

高温燃烧炉的电流不易过大，最初在 5~7A，然后加大到 10A，大约 40min 左右可升到 1150℃。

当样品从燃烧炉中自动返回时，计数窗的数字仍不断增加，说明有拖尾现象，则应加长在主温区的停留时间，还应检查载气量是否充足，异径管是否断裂。随着使用次数的增加，电解液的酸度也增大，当电解液的 pH 值为 1 时应予更换。

此外还需要注意的是，用于连接各部件的橡皮管一般要采用硅橡皮，硅橡皮是有机的硅聚合材料，耐温、耐腐蚀，而一般的橡皮管含有硫，在高温下容易分解出硫分而影响测定，但硫的氧化物、硫酸对硅橡皮仍有一定的腐蚀性，因此使用一段时间应及时更换，以免影响气密性。

六、测定结果校正和催化剂的选择

从库仑法的测定原理来看，碘与溴将亚硫酸氧化为硫酸，将 4 价的硫氧化为 6 价的硫，也就是说煤在高温下生成的二氧化硫和三氧化硫中，只有二氧化硫参与氧化还原反应，而三氧化硫不参与反应，这样三氧化硫中的硫元素没有被测定，造成测定结果偏低，

因此必须通过使用标准煤样对仪器进行标定校正,校正系数为 1.04~1.06,通过校正后测定结果可以达到较高的准确度(多点标定比单点标定更好,测定结果的准确度更高)。样品在氧气中更快速而完全地分解样品,但是二氧化硫被氧化为三氧化硫是可逆反应,氧气增加平衡中氧分压,使三氧化硫生成率提高,造成结果更偏低,同时样品含硫量越低,影响越大。表 13-1 列出了氧气流下不同含硫量样品的校正系数。

表 13-1 氧气流下不同含硫量样品的校正系数

硫含量	校正系数	硫含量	校正系数	硫含量	校正系数
<1	1.292	1~3	1.158	>3	1.113

由此可见,采用空气流明显优于氧气流,所以国标中采用空气流作为助燃气体。

高温炉采用两段不同的温度,各为 600℃ 和 1150℃,多了一个 600℃ 温度段的目的是使可燃硫在碳酸钙未分解之前大部分分解,尽量减少形成较难分解的硫酸钙,另外在 600℃ 时样品有大量挥发分逸出,可防止样品高温爆燃而造成不完全燃烧。对于一些高挥发分样品爆燃产生的不完全燃烧产物(造成熔板和管道变黑,从而影响准确度),可在燃烧管末段填充硅铝酸棉对气体进行过滤。

煤中的黄铁矿和有机硫等可燃硫在 800~900℃ 温度下被氧化,而硫酸盐需要在 1100~1200℃ 以上才开始分解,其中硫酸钡需要在 1600℃ 以上才开始分解。为了保证各种形态的硫都能分解,除了需要较高的燃烧温度外,还需加入催化剂以加速硫酸盐分解,磷酸铁、氧化铝、三氧化钨、活性炭、石英沙、氧化铬等均可作为催化剂。以 10mg 的硫酸钙作回收试验,分别加不同催化剂,并对比试验结果,见表 13-2。

表 13-2 硫酸钙中硫的回收率 (%)

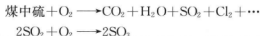
分解温度(℃) \ 催化剂	无	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	WO ₃	V ₂ O ₅	1 份 V ₂ O ₅ 9 份 Cr ₂ O ₃
1100	9.80	9.80	14.75	29.50	98.34	100	100
1100~1200	24.58	29.50	49.10	85.58	100	100	100

由表 13-2 可见,WO₃、V₂O₅、V₂O₅+Cr₂O₃ 作为催化剂均可获得 100% 的回收率,但 V₂O₅ 和 Cr₂O₃ 在 1100℃ 以上有挥发现象,容易造成玻璃熔板堵塞,因此选择三氧化钨最佳。

第六节 红 外 光 谱 法

一、红外光谱法测定原理

煤在高温下于空气流中燃烧分解,煤中各种形态的硫被氧化分解成二氧化硫和少量的三氧化硫,反应式为



红外定硫仪利用了 SO₂ 在红外光波长为 7.4mm 处具有较强吸收带这一特性,通过测

量气体吸收后的光强变化量,分析 SO_2 气体的浓度百分含量,间接确定被测样品中硫元素的百分含量。

红外光源用电加热到 800°C 左右产生红外辐射光,经调制器把光信号调制成 80Hz 的交变信号入射到吸收池,该红外光经吸收池中的 SO_2 气体吸收后,再经过窄带滤光片滤去上述波长外的其他光辐射的能量,入射到探测器上,则探测器上测到的是与 SO_2 气体浓度相对应的光强,经过探测器光信号转换为电信号,放大后输出模拟量信号,经 A/D 模数转换后,通过 USB 通信口送上位微机进行归一化处理,积分反演为硫元素的百分含量。红外光被 SO_2 气体吸收之后,光强度的衰减遵守比耳定理,即

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (13-8)$$

$$c = -\frac{1}{kl} \ln \frac{I}{I_0} \quad (13-9)$$

式中 I ——入射光强度;

I_0 ——透射光强度;

c ——被测样品高温分解生成的硫的氧化物气体浓度, %;

k ——吸收常数;

l ——光路长度。

可见样品分解生成的 SO_2 气体浓度与红外光的强度衰减存在一定的比例关系,所以通过对红外光强度衰减程度的检测来测定煤中的硫含量。

二、测定步骤

1. 红外测硫仪的结构

红外测硫仪的工作流程见图 13-9。它由燃烧炉、干燥管、过滤器、取样泵、流量调节器、分析室、抽气泵、计算机采样控制系统、氧气瓶等组成。分析室包括红外光源、反射镜、调制盘、吸收池、滤光片和探测器;燃烧炉的温度可设定在 900°C 或 1350°C ,测定煤样时,温度设定在 1350°C ,干燥管内装高氯酸镁,用于吸收分析气体中的水分,过滤器滤去分析气体中的灰尘;取样泵、流量调节器的作用是往红外池供入一定流量的分析气体;红外检测池是检测分析气体的主要部件,美国力可公司生产的 S-144DR 红外测硫仪有高硫池和低硫池,分别对不同硫含量的样品进行分析;氧气使用普氧,纯度为 99.5%;计算机采样控制系统的作用是将光信号转变为电信号,并通过数模转换,最终显示结果。

2. 分析步骤

按次序打开主机、电脑等设备,打开氧气瓶的阀门,将压力调节到

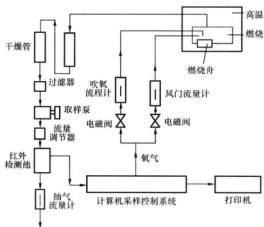


图 13-9 红外测硫仪工作流程图

0.27MPa, 运行定硫仪的分析软件, 将炉设定为 1350℃, 仪器开始升温, 温度到达设定温度并稳定后, 用燃烧舟称取煤样 0.2g, 表面覆盖一层三氧化钨, 在电脑上输入样品的质量, 也可以由电子天平自动传输到电脑; 从操作页面选择分析, 用叉子将样品推入炉内, 关闭炉门, 开始分析, 试样放入 1350℃ 的纯氧环境中燃烧; 燃烧舟内的全部试样材料通过一个氧化还原的过程后, 硫化物分解并将硫释放出来, 随后硫氧化为 SO_2 ; 分析气首先通过舟挡流向内燃烧管的后面, 使分析气能有较长时间处于高温区内, 从而更有效地氧化。

从燃烧系统出来, 随后气体流经两个盛有无水高氯酸镁的干燥剂管去除水分, 再流经过滤器去除分析气中的灰尘, 以 3.5L/min 的速度流经红外检测池进行分析, 计算机采样控制系统采集分析结果信号并显示出来。试验结束, 先将炉温降到 1000℃, 然后再关机。

先测定标准煤样的全硫, 并将结果换算为干燥基, 同时输入标准样品的硫分标准值, 选较接近的测定结果进行标定, 点“CAL”, 自动生成标定曲线, 然后通过标准曲线来分析待测样品的全硫含量。建立标准曲线时, 使用能够覆盖试样预期值的标准样品, 可采用单个或多个标准样进行标定, 校正曲线分为单点、线性、二次曲线、三次曲线。

三、仪器使用注意事项

红外线可能灼伤眼睛, 炉门打开时不要向燃烧室内窥视, 除了向内置入坩埚或向外取出坩埚外, 其他时间炉门均应保持关闭状态, 同时也可以尽量减少大气中的二氧化碳进入分析仪, 从而建立可信的基线。

干燥剂应定期更换, 以免失效而影响结果; 更换干燥管时, 应将换下的干燥管用水清理干净, 不可有残留物质; 每次更换前, 应检查干燥管是否干燥, 严禁使用带有水珠的干燥管填充干燥剂; 玻璃棉的更换应注意将其摆放均匀。

催化剂的作用是促进硫酸盐的分解, 常用的催化剂有三氧化钨、磷酸铁、氧化铝、石英砂和镀铂硅胶(氯铂酸二乙烯基四甲基二硅氧烷)等。

第七节 煤中各种形态硫的测定

前面已经提到煤中的硫主要由三种形态的硫组成, 有时为了评价煤炭质量, 不但要知道煤中全硫的含量, 而且要知道煤中各种硫(三种形态硫)的含量, 故需要分别进行测定。

根据三种形态的硫在盐酸和硝酸中的不同溶解度, 就可以把它们分开并测定, 具体如下:

硫酸盐硫: 溶于盐酸。

硫化物硫: 不溶于盐酸, 可被硝酸氧化并溶解。

有机硫: 既不溶于盐酸, 也不溶于硝酸。

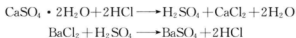
这样就可先用盐酸把硫酸盐浸取出来, 再加硝酸把硫化物浸取出来, 剩下的就是有机硫。

一、硫酸盐硫的测定

1. 测定原理

煤样与稀盐酸混合, 煮沸, 过滤得盐酸浸取液, 再调整酸度, 然后加入氯化钡溶液, 使其产生硫酸钡沉淀, 最后根据硫酸钡沉淀的质量, 即可求出煤中硫酸盐硫的百分含量。

反应式为



2. 测定步骤

称取煤样 2g 放入 250mL 锥形瓶中, 加入 0.5~1mL 酒精润湿煤样, 然后加 50mL 5mol/L 盐酸, 在瓶口放一个小漏斗, 摇匀, 加热煮沸 30min。

在滤液中加入 2mL 过氧化氢, 并煮沸约 5min, 以消除由于煤分解时产生的颜色 (对于变质程度低的煤种, 可多加过氧化氢, 直至棕色消失)。

往滤液中加 2 滴甲基橙指示剂 (溶液呈红色), 用 1+1 氨水中和至微碱性 (溶液变为黄色), 然后用盐酸调至溶液呈现微酸性 (溶液变为红色), 再多加 2mL 盐酸。

将溶液加热到沸腾, 在不断搅拌下滴加 10% 氯化钡溶液 10mL, 此时得到硫酸钡的沉淀, 加热 2h 或放置过夜, 最后保持溶液体积在 200mL 左右。

用定量滤纸过滤, 并用热水洗至无氯离子为止 (用硝酸银检验)。

将沉淀物连同滤纸移入已知质量的瓷坩埚中, 先在低温下灰化, 然后在 800~850℃ 温度下灼烧 40min, 使坩埚在空气中稍加冷却后, 放入干燥器中冷却至室温并称重。

3. 结果计算

$$S_{s,ad} = \frac{0.1374(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (13-10)$$

式中 $S_{s,ad}$ ——分析煤样中硫酸盐硫的含量, %;

m_1 ——测定煤样中硫酸钡质量, g;

m_2 ——空白测定中硫酸钡质量, g;

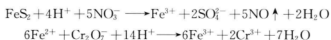
m ——煤样质量, g;

0.1374——由硫酸钡换算为硫的因数。

二、硫化物硫的测定

1. 测定原理

将经稀盐酸浸过的煤样用稀硝酸溶解出硫化物硫, 以重铬酸钾滴定测定硝酸浸出液中以硫化铁形式结合的铁的含量, 再以铁的量计算硫化物硫的含量。反应式为



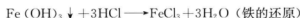
2. 测定步骤

将用盐酸浸过的煤样放入锥形瓶中, 加入稀硝酸煮沸 30min, 用定性滤纸过滤, 再用热水洗至无铁离子 (用硫氰酸钾 KCNS 检验, 无红色络合物出现则为无铁离子)。

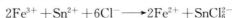
在溶液中加入 2mL 过氧化氢, 并煮沸 5min, 以消除煤分解时产生的黄色。对于变质程度低的煤, 可多加 H_2O_2 , 至棕色消失。

铁的沉淀: 向煮沸的溶液中加入 1+1 氨水至出现铁的沉淀, 再多加 2mL, 将溶液煮沸, 然后用快速定性滤纸过滤, 过滤后得到的氢氧化铁沉淀再用盐酸溶解。





在得到的 3 价铁溶液中加入 SnCl_2 ，使得 3 价铁还原成 2 价铁，过量的 SnCl_2 中加入 HgCl_2 形成 Hg_2Cl_2 （白色丝状沉淀）。



铁的滴定：在上述亚铁溶液中加入硫酸—磷酸混合酸，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用 0.05mol/L 的重铬酸钾标准溶液滴定，直至溶液呈稳定的紫色，即为终点，记下重铬酸钾溶液的用量。

加入硫酸—磷酸混合酸是为了使滴定过程中生成的 3 价铁与 PO_4^{3-} 生成稳定的络合物，以避免 3 价铁氧化指示剂，使滴定终点清晰、稳定。

空白试验：对每一批试剂均应按上述步骤进行不加煤样的空白测定，重复作两次，取其算术平均值作为空白值。

3. 结果计算

$$S_{\text{pyad}} = \frac{(V_1 - V_0)C}{m} \times 0.05585 \times 1.148 \times 100 \quad (13-11)$$

式中 S_{pyad} ——分析煤样中硫化铁硫含量，%；

V_1 ——测定煤样时重铬酸钾溶液用量，mL；

V_0 ——测定空白时重铬酸钾溶液用量，mL；

C ——重铬酸钾溶液的物质的量浓度，mol/L；

0.05585——铁的毫摩尔值；

1.148——由铁换算成硫的因数；

m ——煤样质量，g。

4. 测定中的注意事项

(1) 重铬酸钾要称准确，因为配制得到的重铬酸钾溶液不再进行标定。

(2) 在用重铬酸钾滴定铁时，硫酸—磷酸混合酸必须在滴定以前加入。

三、有机硫的计算

有机硫不是直接测定的，而是由计算得到的。从全硫中减去硫酸盐和硫化铁硫，就得到有机硫的含量，即

$$S_0 = S_t - (S_p + S_s) \quad (13-12)$$

式中 S_0 ——有机硫含量，%；

S_t ——全硫含量，%；

S_p ——硫化铁含量，%；

S_s ——硫化盐酸含量，%。

第十四章 煤的发热量及其测定

第一节 煤的发热量测定的意义

发热量是评价煤质的一项重要指标，也是供热用煤的一个主要质量指标。其重要性主要体现在两方面：①它是燃烧设备热工计算的基础。燃煤工艺过程的热平衡、耗煤量、热效率等的计算都是以所用煤的发热量为依据的。在设计电厂锅炉和蒸发量大的各种高压锅炉时，也需要根据煤的平均低位发热量来考虑锅炉种类、型号、燃烧方式等。②它是表征煤的各种特征的综合指标。根据发热量可粗略推测煤的变质程度以及和变质程度有关的某些煤质特征，如黏结性、结焦性等。在国际煤炭分类标准和我国煤分类标准中，都采用恒温（30℃，相对湿度为96%）无灰基煤的高位发热量作为划分年轻煤的指标。煤的收到基低位发热量作为动力用煤计价结算依据。所以，煤的发热量测定无论从理论上，还是从实践上，都具有重要意义。

第二节 煤的发热量定义、单位及表示方法

煤的发热量是指单位质量的煤完全燃烧后产生的热量。

一、热量单位

1. 焦耳

焦耳是我国颁布的法定计量单位中的热量单位，也是国际标准采用的热量单位。焦耳是能量单位，用符号J表示，其定义为1焦耳等于1牛顿的力在力的方向上通过1m的距离所做的功。

2. 卡

卡是过去惯用的一种表示热量的单位，1卡是指1g纯水升高1℃所吸收的热量。由于水的比热容是随温度的不同而变化的（见表14-1），因此不同温度下的1卡所包含的真实热能并不相同。

表 14-1

10~30℃ 范围内水的比热容

[J/(kg·℃)]

温度 (℃)	比热容	温度 (℃)	比热容	温度 (℃)	比热容
10	4.191 9	18	4.182 9	26	4.179 0
12	4.189 0	20	4.181 6	28	4.178 5
14	4.186 6	22	4.180 5	30	4.178 2
16	4.184 6	24	4.179 7		

下面介绍三种常见的“卡”：

(1) $\text{cal}_{20^\circ\text{C}}$ ：即将 1g 纯水从 19.5°C 提高至 20.5°C 所吸收的热量。我国所使用的就是 20°C 卡。

$$1\text{cal}_{20^\circ\text{C}} = 4.1816 \text{ J}$$

(2) $\text{cal}_{15^\circ\text{C}}$ ：即将 1g 纯水从 14.5°C 提高至 15.5°C 所吸收的热量。西德等国用的就是 15°C 卡。

$$1\text{cal}_{15^\circ\text{C}} = 4.1855 \text{ J}$$

(3) $\text{cal}_{\text{IT},^\circ\text{C}}$ ：国际蒸汽表卡，这是 1956 年在伦敦的第五届蒸汽性质国际会议上定义的卡，英、美等国均采用。

$$1\text{cal}_{\text{IT},^\circ\text{C}} = 4.1868 \text{ J}$$

3. 英制热量单位——B. t. u

1B. t. u 是指将 1b 纯水从 32°F 加热到 212°F 时所需热量的 $1/180$ ，英、美及一些欧美国家使用。

$$1\text{B. t. u} = 1055.79 \text{ J}$$

上面介绍的热量单位之间的换算均可通过焦耳来进行。

二、发热量的表示方法

发热量的测定结果以 kJ/g 或 MJ/kg 表示。

1. 弹筒发热量 $Q_{\text{b,ad}}$

单位质量的燃料在充有过量氧气(初始压力为 $2.8\sim 3.0\text{MPa}$ 或 $28\sim 30$ 标准大气压)的氧弹内燃烧，其燃烧产物为二氧化碳、氮、硝酸、硫酸、液态的水和固态的灰时放出的热量称为弹筒发热量。

2. 定容高位发热量 $Q_{\text{gr},V}$

单位质量的燃料在充有过量氧气的氧弹内燃烧，其燃烧产物为二氧化碳、氮、二氧化硫、液态的水和固态的灰时放出的热量称为定容高位发热量。

煤在实际工业锅炉中燃烧时，其中的硫只生成二氧化硫，氮则形成游离氮，但在氧弹中燃烧时情况则不同，其中的硫生成的二氧化硫进一步氧化成三氧化硫，并与氧弹中的水反应生成硫酸，所以氧弹中煤燃烧要多出一个硫酸生成热与二氧化硫生成热之差。另外在氧弹中燃烧时，煤中的氮要形成一部分硝酸，从而增加了硝酸生成热，所以高位发热量就是由弹筒发热量减掉硫酸生成热与二氧化硫生成热之差及稀硝酸的生成热后所得的发热量。由于弹筒发热量是在恒定容积下进行测定的，故由此算出的高位发热量也相应的称为定容高位发热量，其值比工业恒压(即大气压力)状态下的发热量低 $8\sim 16\text{J/g}$ ，一般可忽略不计。

3. 定容低位发热量 $Q_{\text{net},V}$

单位质量的燃料在充有过量氧气的氧弹内燃烧时，其燃烧产物为二氧化碳、氮、二氧化硫、气态水和固态灰时放出的热量称为定容低位发热量。

工业燃烧与氧弹中燃烧的另一个不同条件是,在前一种情况下全部水(包括燃烧生成的水和煤中原有的水)呈蒸汽状态随燃烧废气排出,在后一种情况下水蒸气则又凝结成液体,从而多出一个水蒸气的潜热。低位发热量就是由高位发热量减掉水的蒸发热后所得的发热量。

三、热容量(水当量)

热容量是指热系统中产生单位温升所需要的热量,其单位是 J/K 或 cal/°C。

第三节 氧弹量热法原理

氧弹量热法的基本原理很简单,即把一定量的试样放在充有过量氧气的弹筒中燃烧,由燃烧后水温的升高来计算出试样的发热量。但实际情况并不如此简单。

(1) 试样燃烧后放出的热量不仅被水吸收,而且还被氧弹本身、水筒以及插在水中的搅拌器和温度计等整个量热系统吸收。

(2) 放氧弹的水筒(即量热系统)不是与外界隔绝的,因而与周围环境也会发生热交换。

对第一个问题的解决,通常采用已知发热量的基准物(如苯甲酸)来标定量热系统每升高 1°C 所吸收的热量,这个热量就称为仪器的热容量。对第二个问题的解决,是把盛氧弹的水筒放在一个双壁水套(外筒)中,通过控制水套的温度来消除量热系统与周围环境的热交换,或经过计算对热交换引起的误差进行校正。根据水套温度控制方式的不同,可分成两种形式的热量计,即绝热式热量计和恒温式热量计。

绝热式热量计就是以适当方式使外筒温度在试验过程中始终与内筒保持一致,也就是当试样点燃后,在内筒温度上升的过程中,外筒温度也随之上升,当内筒温度达到最高点而呈现平稳时,外筒温度始终保持一致,从而消除了热交换。

恒温式热量计就是以适当方式使外筒温度保持恒定不变,以便使用较简便的计算公式来校正热交换的影响。保持外筒温度恒定的方法有两种:一是采用大容量的外筒加绝热层,使其少受室温变化的影响;二是自动控制外筒温度恒定。前者称为静态式,后者称为自动恒温式。

一、绝热式量热法

在绝热式量热法中,外筒温度能通过自动控温系统紧随内筒温度的变化而变化,内、外筒之间基本不存在温差,所以内筒温度变化可以认为完全是由燃料燃烧放出的热及点火热引起的,从而可直接由温升来计算燃料的发热量。这种方法操作简单,计算容易,但仪器结构较复杂。

绝热式热量计有一个带有双层盖子的水套,水套中的水要在盖中循环,使量热系统完全处于水套的包围之中。水套中装有加热电极,并装满了蒸馏水,在水中加一定量的电解质(常用 Na_2CO_3 或 NaCl),另外还装有一个通冷却水的蛇形管,用于试验中通入冷却水来抵消外来热源的影响。试验过程中要仔细调节平衡点,使内筒温度稳定在每分钟变化不超过 0.000 5°C 的范围内。

二、恒温式量热法

在恒温式量热法中,点燃燃料至达到稳定时,内筒温度的变化并不完全是由燃料的燃烧引起的,其中有一部分是由内、外筒间的温差所导致的热交换引起的,因此在根据点火后内筒温度的升高来计算燃烧热值时,必须对这部分热交换引起的内筒温度变化进行校正。

所以恒温式量热法比绝热式量热法多一步冷却校正,故使操作及计算较为复杂。

第四节 校 正

一、温度校正

1. 温度测量的重要性

发热量测定中温度测量的准确性是保证测定结果可靠的关键因素之一,温度测量正确与否直接影响发热量测定值。如以1台2500cal/℃热容量的热量计为例,发生0.005℃的测量误差将会导致12.5cal的发热量误差,所以在使用温度计时一定要按规定对温度计作校正。

2. 温度计的刻度校正

贝克曼温度计是一种刻度精度高的温度计,在制作过程中,由于技术上的原因,温度计的毛细孔径和刻线都不可能十分均匀,这就使得每一单位刻度的毛细管容积不同,因而容纳的水银量就不同,所表示的温度变化也就不同,所以必须对这种误差进行校正,这就是温度计的刻度校正或毛细孔径校正。

(1) 算法(即线性内插法)。根据检定证书所给的孔径修正值,用线性内插法求得修正值。

例如某一支贝克曼温度计的检定证书所给的孔径修正值如表14-2所示。

表 14-2 孔 径 修 正 值

分度线(℃)	0	1	2	3	4	5
修正值 h	0.000	0.001	-0.002	0.001	0.003	0.000

若某次发热量测定中,点火时的温度读数 t_0 为1.450℃,终点时的温度读数 t_n 为4.240℃,则其校正值为

$$h_0 = 0.001 + (1.450 - 1) \times \frac{-0.002 - 0.001}{1} = -0.004$$

$$h_n = 0.003 + (4.240 - 4) \times \frac{0.000 - 0.003}{1} = 0.0023$$

经过孔径修正后的点火温度和终点温度分别为

$$t_0 + h_0 = 1.450 + 0.001 + (1.450 - 1) \times \frac{0.002 - 0.001}{1} = 1.4496^\circ\text{C}$$

$$t_n + h_n = 4.240 + 0.003 + (4.240 - 4) \times \frac{0.000 - 0.003}{1} = 4.242 \text{ } ^\circ\text{C}$$

则点火后的总温升为

$$(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) = 4.242 \text{ } ^\circ\text{C} - 1.449 \text{ } ^\circ\text{C} = 2.792 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(2) 作图法。用作图法进行刻度校正直观、方便。根据检定证书所给的毛细孔径修正值直接在坐标纸上作图, 然后根据点火温度 t_0 和终点温度 t_n 直接从图上查得 h_0 和 h_n 来计算最终总温升。如检定证书所给的值与表 14-2 相同, 则其作图方法如图 14-1 所示。

3. 温度计的平均分度值修正

平均分度值是温度计 1°C 所代表的真实温度的数值。平均分度值是随温度计使用时的条件而变化的, 所以在测定热值时, 用贝克曼温度计直接测出的内筒温升必须乘上平均分度值才能代表真实的温升。

影响贝克曼温度计平均分度值的因素主要有以下三个:

(1) 基点温度。基点温度是指贝克曼温度计上 0 刻度所代表的实际温度, 它由玻璃泡中水银量的多少决定。基点温度不同, 即玻璃泡中的水银量不同, 平均分度值必定不同。因为水银量不同时, 温度变化 1°C 水银膨胀或缩小的体积就会不相同, 于是在温度计毛细管内, 水银柱长度的变化也不相同, 所以基点温度不同时, 同一根温度计上同一单位刻度(经孔径校正后)的毛细管内虽然容纳的水银体积相同, 但所代表的真实温度是不同的。因此, 每当改变基点温度时, 必须对温度计作平均分度值修正。

(2) 露出柱温度。温度计插在水中时, 有一段水银柱是露出水面的, 这露出水面的温度与水温不同, 从而会影响平均分度值, 所以当露出柱温度不同而水温相同时, 温度计上所指示的温度会不同, 这就是平均分度值不同。

(3) 浸没深度。同一基点温度, 温度计的浸没深度不同, 平均分度值也不一样。但如果能保证热容量标定和发热量测定时温度计的浸没深度一致, 则不必进行浸没深度的校正。

平均分度值的校正方法见式 (14-1), 即

$$H = H^0 + 0.000 \text{ } 16 (t_{\text{标准}} - t_a) \quad (14-1)$$

式中 H ——对应于实际测定时的露出柱的平均分度值;

H^0 ——相应于温度计基点温度和标准露出柱温度下的分度值;

$t_{\text{标准}}$ ——相应于基点温度的标准露出柱温度;

t_a ——实际测定的露出柱温度;

$0.000 \text{ } 16$ ——综合考虑了水银和玻璃的膨胀系数而得到的校正系数。

对于平均分度值的校正, 下面举例说明。

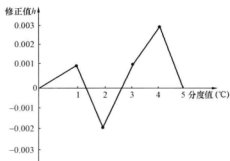


图 14-1 分度线与孔径关系曲线

例如某支贝克曼温度计的平均值由计量部门检定,见表 14-3。

表 14-3 某温度计的平均分度值 (°C)

基点温度	露出柱温度	平均分度值	基点温度	露出柱温度	平均分度值
0~5	15	0.991	30~35	22	1.004
10~15	17	0.996	40~45	24	1.008
20~25	20	1.000	⋮	⋮	⋮

若此温度计的基点温度调为 17.83°C,则在这一基点温度下的标准平均分度值为

$$H^0 = 0.996 + (17.83 - 10) \times \frac{1.000 - 0.996}{10} = 0.999 \text{ } ^\circ\text{C}$$

对应于这一基点温度的标准露出柱温度为

$$t_{\text{标准}} = 17 + (17.83 - 10) \times \frac{20 - 17}{10} = 19.35^\circ\text{C}$$

如果实际测定中的露出柱温度(即贝克曼温度计附近的室温)是 19.75°C,则在这一条件下的平均分度值应为

$$H = H^0 + 0.000 \text{ } 16 (t_{\text{标准}} - t_s) = 0.999 \text{ } 1 + 0.000 \text{ } 16 \times (19.35 - 19.75) = 0.999 \text{ } 0^\circ\text{C}$$

二、冷却校正

根据氧弹量热法原理可知,绝热式热量计的热量损失可忽略不计,因而不需作冷却校正,但恒温式热量计的内筒在试验过程中始终与外筒发生热交换。在点火前,内筒温度低于外筒,点火后的内筒温度高于外筒,对此散失或得到的热量应予校正,即在求得整个温升时加上一个校正值 C ,这个校正值称为冷却校正。

(1) 煤研冷却校正公式为

$$C = (n - a) V_n + a V_0 \quad (14-2)$$

式中 C ——冷却校正, K;

n ——由点火到终点时的时间, min;

V_0 ——在点火时内、外筒温差的影响下造成的内筒降温速度, K/min;

V_n ——在终点时内、外筒温差的影响下造成的内筒降温速度, K/min。

$$a = \Delta / \Delta_{1'40''} - 0.10 \quad (\text{当 } \Delta / \Delta_{1'40''} \leq 1.20 \text{ 时})$$

$$a = \Delta / \Delta_{1'40''} \quad (\text{当 } \Delta / \Delta_{1'40''} > 1.20 \text{ 时})$$

其中

$$\Delta = t_n - t_0$$

$$\Delta_{1'40''} = t_{1.40} - t_n$$

式中 Δ ——主期温升;

$\Delta_{1'40''}$ ——点火后 1min40s 时的温升。

具体计算方法是首先根据点火时和终点时的内、外筒温差 ($t_0 - t_1$) 和 ($t_n - t_1$) 从 $V - (t - t_1)$ 关系曲线中查出相应的 V_0 和 V_n , 再根据主期时间及 a 值计算出冷却校正。

(2) 瑞一方冷却校正公式为

$$C = nV_0 + \frac{V_n - V_0}{t_n - t_0} \left[\frac{1}{2} (t_0 + t_n) + \sum_{i=1}^{n-1} (t_i) - n\bar{t}_0 \right] \quad (14-3)$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} (t_i) = t_1 + t_2 + \cdots + t_{n-1} \quad (14-4)$$

式中 \bar{t}_0 ——初期内筒的平均温度, °C;

\bar{t}_n ——末期内筒的平均温度, °C。

其他符号同前。

(3) 本特公式。本特公式也是牛顿冷却定律推导出来的, 公式为

$$C = \frac{m}{2} (V_0 + V_n) + (n - m - 1) V_n \quad (14-5)$$

式中 m ——升温速度小于 0.3°C/30s 的 30s 数目 (第一个 30s 不计入, 若平均升温速度均小于 0.3°C/30s, 则取 4);

n ——从点火开始到结束时的 30s 数目。

三、点火丝热量校正

在发热量测定中, 点火方式分为熔断式和棉线点火。

(1) 前者根据点火丝的实际消耗量 (原用量减去残余量) 来进行热量校正。一般常见的点火丝燃烧热如下:

- 1) 铁丝: 6700J/g (1602cal/g)。
- 2) 镍铬丝: 6000J/g (1435cal/g)。
- 3) 铜丝: 2500J/g (598cal/g)。
- 4) 棉线: 17 500J/g (4185cal/g)。

(2) 后者即用棉线点火时, 首先算出所用的一根棉线的燃烧热 (剪下一定数量适当长度的棉线, 称出质量, 然后计算出一根棉线的质量, 再乘以棉线的单位热值), 然后确定每次消耗的电能热。

电能产生的热量 = 电压 × 电流 × 时间

总的棉线点火热为两者放出的热之和, 即棉线与电能热之和。

例如: 一台热量计算出的点火电能为: 电压 2.6V, 电流 2.4A, 点火时间 4s, 1 根棉线的热为 50J, 则总的点火热为 $2.6 \times 2.4 \times 4 + 50 = 75\text{J}$ 。

第五节 实验室条件设备及测定步骤

一、实验室条件

- (1) 实验室要设一单独房间, 不能在同一房间内同时进行其他试验项目。
- (2) 应保持恒定, 每次测定室温变化不应超过 1K, 冬、夏季室温最好不超过 15~35°C 的范围, 并装有空调。
- (3) 室内无强烈的空气对流, 因此不应有强烈的空热源和风扇等, 试验过程中应避免开启门窗。
- (4) 实验室最好朝北, 以避免阳光照射, 否则热量计应放在不受阳光直射的地方。

二、对仪器设备的要求

1. 氧弹

氧弹由耐热、耐腐蚀的镍铬或镍铬钼合金钢制成，需具备以下三个条件：

- (1) 不受燃烧过程中出现的高温和腐蚀性产物的影响而产生热效应。
- (2) 能承受充氧压力和燃烧过程中产生的瞬时高压。
- (3) 实验过程中能保持完全气密。

弹筒容积为 250~350mL，弹盖上应装有供充氧和排气的阀门以及点火电源的接线电极。

新氧弹和新换部件（杯体、弹盖、连接环）的氧弹应经 15.0MPa（150 个标准大气压）的水压实验，证明无问题后方可使用。在使用过程中，要经常观察与氧弹强度有关的结构，如杯体和连接环的螺纹，氧气阀和电极与弹盖的连接处等。如发现显著磨损或松动，应进行修理，并经水压实验合格后再用。

2. 内筒

内筒用紫铜、黄铜或不锈钢制成，断面可为圆形、菱形或其他适当形状，筒内装水 2000~3000mL，以能浸没氧弹（进气阀和电极除外）为准。

内筒外面应电镀抛光，以减少与外筒间的辐射作用。

3. 外筒

外筒是用金属制成的双壁容器，并有上盖，外壁为圆形，内壁形状则依内筒的形状而变，原则上要保持两者之间有 10~12mm 的间距，外筒底部有绝缘支架，以便放置内筒。

(1) 恒温式外筒：恒温式外筒盛满的水量应不小于热量计的 5 倍，外筒外面可加绝热保护层，以减少室温波动的影响，从而保持实验过程中外筒温度基本恒定。

(2) 绝热式外筒：绝热式外筒中装有电加热器，通过自动控温装置，使外筒温度能紧随内筒温度变化，其灵敏度应能使点火前和点火后的内筒温度保持稳定（5min 内平均变化不超过 0.000 5℃/min），在一次试验的升温过程中，内、外筒的热交换量不超过 20J。

4. 搅拌器

搅拌器采用螺旋桨式搅拌器，转速以 400~600r/min 为宜，并保持稳定，既要求有较高的搅拌效率，又要避免产生过多的搅拌热（当内、外筒温度和室温一致时，连续搅拌 10min 所产生的热量不应超过 120J）。

5. 量热温度计

测量内筒温度时一般用贝克曼水银玻璃温度计，或经验证过的铂电阻以及其他数字温度计，能估读到 0.001℃。

测外筒温度和露出柱温度至少要用 0.2℃分度、量程为 0~50℃的温度计。

6. 天平

称取煤样或苯甲酸等用精度为 0.000 2g 的分析天平；称内筒水量的天平为工业天平或电子台秤，载重量为 4~5kg，精确到 1g。

7. 其他附属设备

(1) 温度计读数放大镜和照明灯。温度计读数放大镜一般为 5 倍的放大镜，通常装在一个镜筒中，筒的后部装有照明灯，用以照明温度计的刻度。

(2) 振荡器。振荡器采用电动振荡器，用以在读取温度前振动温度计，以克服水银柱

和毛细管间的附着力。如无此装置,也可用套有橡皮管的细玻璃棒等敲击温度计。

三、测定步骤

1. 恒温式量热法

(1) 在烧皿中精确称取 1g 左右分析试样,燃烧皿中一般可以不垫石棉衬。但对于不易完全燃烧的试样 ($Q < 8360\text{J}$, 即 2000cal/g), 则必须垫石棉垫,还可掺苯甲酸助燃;对于易飞溅的试样,则可先用已知热量的擦镜纸包紧,或先在压饼机中压饼并切成边长为 $2\sim 4\text{mm}$ 的小方块。石棉衬垫的制备:将酸洗石棉在 800°C 的马弗炉中灼烧 1h,冷却后使用。取少量已烧过的酸洗石棉放入坩埚中,沿坩埚底壁用手按平。对于包擦镜纸、掺苯甲酸的煤,在燃烧时必须扣除纸热和苯甲酸热。

(2) 取一段已知质量的点火丝,把两端分别接在两个电极柱上,再把盛煤样的燃烧皿放在支撑架上,调节下垂的点火丝与试样接触(对难点燃的煤,如无烟煤)。对于易燃和易喷溅的煤,点火丝与煤应保持微小的距离。

如用棉线点火,则预先在两电极间拴一根镍铬丝(直径约为 4mm),镍铬丝中间绕几圈,以保证热量集中,并量出使点火丝发红时的电压和电流,再在镍铬丝圈上拴一根固定长度的棉线,棉线的另一端下垂与煤样接触。注意在使用棉线点火时,千万不能使棉线沾湿,否则会使点火失败。

往氧弹中加入 10mL 蒸馏水,小心将氧弹盖拧紧,接上氧气导入管,往氧弹中缓缓充入氧气,充氧压力为 $2.8\sim 3.0\text{MPa}$ ($28\sim 30$ 个大气压)。对不易燃烧完全的煤样,提高充氧压力至 3.5MPa (35 个大气压),充氧时间不得少于 30s,当钢瓶中氧气压力降到 5.0MPa (50 个大气压)以下时,充氧时间适当延长或更换氧气钢瓶。

(3) 往内筒中加入足够的蒸馏水,使氧弹盖的顶面(不包括突出的氧气阀和电极)没在水面下 $10\sim 20\text{mm}$ 处。每次试验时的用水量与标定热容量时一致(相差不超过 1g),在天平上称准。当用容量法量水的体积时,必须对温度变化进行补正。

在称量内筒水前,注意先调节内筒水温,使终点时内筒温度高出外筒约 1°C 。外筒温度应尽量接近室温,相差不得超过 1.5K 。

(4) 把准备好的氧弹放入已称重的内筒水中,注意观察氧弹中有无气泡漏出,如无气泡漏出,则表明气密性好,否则应打开检查,找出原因,重新充氧。将内筒放在外筒的绝缘支架上,然后接上点火电极插头,装好搅拌器和量热温度计,并盖上外筒的盖子。温度计的水银球应对准氧弹主体的中部,不得接触内筒和氧弹,靠近量热温度计的露出柱的部位另悬一支普通温度计,用以测定露出柱温度。

(5) 开动搅拌器,预搅拌 5min 后开始计时和读取内筒温度 t_0 , 并立即通电点火,读数前开动振荡器,随后立即记下外筒温度 t_1 和露出柱温度 t_s 。外筒温度和露出柱温度至少读到 0.05K , 内筒温度借助放大镜读到 0.001K 。

(6) 观察内筒温度,如 0.5min 内温度急剧上升,则表明点火成功。点火后 1min40s 时再读取一次温度 $t_{1'40''}$, 读准至 0.01K 即可。

(7) 接近终点时(对具体仪器根据经验掌握),开始按 1min 的间隔读取内筒温度,读温前开动振荡器,读至 0.001K ,以第一个下降点作为终点温度 t_n , 试验结束。

(8) 停止搅拌, 取出内筒和氧弹, 开启放气阀, 放出燃烧废气, 打开氧弹, 仔细观察弹筒和燃烧皿内部, 如有试样燃烧不完全的迹象或有炭黑存在, 则试验应作废。

如用金属丝点火, 则找出未燃烧完的点火丝, 计算出长度, 以便计算其实际消耗量; 若用棉线点火, 则免去这一步。

如需测弹筒硫, 则用蒸馏水充分冲洗弹筒各部分、放气阀、燃烧皿内外和燃烧残渣, 把全部洗液 (共约 100mL) 收集在一个烧杯中, 煮沸 1~2min, 取下稍冷后, 以甲基红 (或甲基红一次甲基蓝混合指示剂) 为指示剂, 用氢氧化钠标准溶液滴定, 以求出洗液中的总酸量, 然后按下式计算出弹筒硫, 即

$$S_{b,ad} = \left(\frac{CV}{m} - \frac{\alpha Q_{b,ad}}{59.8} \right) \times 1.6 \times 100 \quad (14-6)$$

式中 $S_{b,ad}$ ——空气干燥基弹筒硫含量, %;

C ——氢氧化钠溶液的物质的量浓度, mol/L;

V ——滴定用去的氢氧化钠溶液体积, mL;

59.8——相当于 1mmol 硝酸的生成热, J;

m ——试样质量, g;

α ——硝酸校正系数。

2. 绝热式量热法

(1) 称样、装样等按恒温式量热法。

(2) 按恒温式量热法要求称重内筒水, 将内筒水温调至接近室温, 相差不要超过 5K, 以稍低于室温为宜。内筒水温过低, 易引起水蒸气凝结在内筒外壁; 温度过高, 易造成内筒水过多地蒸发。这些都对测定结果不利。

(3) 安放内筒、氧弹及温度计等同恒温式量热法。

(4) 开动搅拌器和外筒水泵, 开通冷却水和加热器, 当内筒温度稳定后, 调节冷却水流量, 使外筒加热器每分钟自动接通 3~5 次 (可观察电流计或指示灯)。

调好冷却水后, 开始读取内筒温度, 借助放大镜读到 0.001K, 每次读数前开动振荡器, 当 5min 内温度平均变化不超过 0.000 5K/min 时, 即可通电点火, 此时的温度为点火温度 t_0 ; 否则应调节电极平衡钮, 直到内筒温度稳定后再行点火。平衡钮一经调好后, 就不要再动, 只有当终点温度不稳时, 才需要重新调定。

点火后 6~7min, 以 1min 间隔读取内筒温度, 直到连续 3 次读数相差不超过 0.001K 为止, 取最高的一次读数为终点温度 t_n , 试验结束。

其他步骤同恒温式量热法。

第六节 结果计算

一、弹筒发热量

1. 恒温式量热法

公式为

$$Q_{h,nd} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] + C}{m} - q_1 - q_2 \quad (14-7)$$

式中 $Q_{h,nd}$ ——空气干燥基试样的弹筒发热量, J/g;

E ——热量计的热容量, J/K;

H ——贝克曼温度计的平均分度值;

q_1 ——点火热, J;

q_2 ——添加物(如擦镜纸等)产生的总热量, J;

C ——冷却校正, K。

其他符号意义同前。

2. 绝热式量热法

$$\text{公式为} \quad Q_{h,nd} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] - q_1 - q_2}{m} \quad (14-8)$$

各符号意义同前。

二、高位发热量

公式为

$$Q_{gr,nd} = Q_{h,nd} - (94.1S_{h,nd} + \alpha Q_{h,nd}) \quad (14-9)$$

式中 $Q_{gr,nd}$ ——分析试样的高位发热量, J/g;

$S_{h,nd}$ ——由弹筒洗液测得的含硫量, % (当煤中全硫含量低于 4%, 或发热量大于 14.60 kJ/g 时, 可用全硫代替弹筒硫);

94.1——煤中每 1% 的硫的校正, J;

α ——硝酸校正系数 ($Q_{nd} \leq 16.70$ kJ/g 时取 0.001 0, 16.70 kJ/g $\leq Q_{nd} \leq 25.10$ kJ/g 时取 0.001 2, $Q_{nd} > 25.10$ kJ/g 时取 0.001 6; 如加助燃剂, 则应按总释热量考虑)。

三、低位发热量

公式为

$$Q_{net} = (Q_{gr,nd} - 206H_{nd}) \frac{100 - M_{ar}}{100 - M_{nd}} - 23M_{ar} \quad (14-10)$$

式中 $Q_{gr,nd}$ ——分析试样的高位发热量, J/g;

M_{ar} ——煤中全水含量, %;

M_{nd} ——煤中空气干燥基水分含量, %;

H_{nd} ——煤中空气干燥基氢含量, %。

第七节 热容量标定和 V 与 $(t - t_1)$ 关系曲线的绘制

标定仪器热容量是计算发热量所必需的一步, 在标定仪器热容量的同时, 将降温速度 V 与内、外筒温差 $(t - t_1)$ 的关系标出, 即作出 $(t - t_1)$ 与 V 的关系曲线。具体标定的步骤如下:

(1) 在不加衬垫的燃烧皿中称取经过干燥并压成小片的苯甲酸, 小片质量以 0.95~

1.1g 为宜。

苯甲酸先经研细，并在盛有浓硫酸的干燥器中干燥 3~4 天，或在 40~50℃ 的烘箱中放置 3~4h，冷却后压片。

(2) 根据所用热量计和类型（恒温式或绝热式），按照发热量测定相应的步骤，准备氧弹，调节内、外筒温度，并将氧弹放入内筒装入量热仪，安置好温度计。

(3) 以恒温式热量计为例，开动搅拌器，5min 开始记录内筒温度 T_0 ，再继续搅拌 10min，记录内筒温度 t_0 并立即点火，然后立即记下外筒温度 $t_{j,0}$ 和露出柱温度 $t_{a,0}$ ，点火后 1min40s 时记录一次内筒温度 $t_{1'40''}$ （此时的读温只需读到 0.01K），快接近终点时每分钟读温一次，直至第一个温度下降点（终点），记下终点时内筒温度 t_n 及此时的外筒温度 $t_{j,n}$ 和露出柱温度 $t_{a,n}$ ，再继续搅拌 10min，记录内筒温度 T_n ，试验到此结束，打开弹筒，检查内部，如有炭黑存在，则试验作废。连续或在 1~2 天内作 5 次热容量标定。

(4) 每次试验结束后，用下式计算 V_0 、 V_n ，即

$$V_0 = T_0 - t_0 / 10 \quad (14-11)$$

$$V_n = t_n - T_n / 10 \quad (14-12)$$

并计算出初期和末期的平均内、外筒温差，即

$$\text{初期平均内、外筒温差} = \left(T_0 + \frac{t_0}{2} + \text{基点温度} \right) - t_{j,0}$$

$$\text{末期平均内、外筒温差} = \left(t_0 + \frac{T_n}{2} + \text{基点温度} \right) - t_{j,n}$$

然后以平均内、外筒温差为横坐标，以 V_0 和 V_n 为纵坐标在坐标纸上描点图，画出一条直线，从所有点的中间通过，见图 14-2。不必另设初期和末期，可以提高工作效率。然后根据平均内、外筒温差从图中查出 V_0 和 V_n ，再根据 $C = (n-a)V_n + aV_0$ 公式计算冷却校正，并计算仪器的热容量。以后的发热量试验就可根据点火和终点时的内、外筒温差，由图 14-2 中查出相应的 V_0 、 V_n 。

(5) 热容量标定中的硝酸校正热可按按下式求得，即

$$q_n = \text{苯甲酸热值} \times \text{苯甲酸用量} \times 0.0015 \quad (14-13)$$

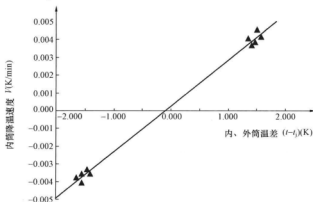


图 14-2 $V-(t-t_j)$ 关系图

其他校正按发热量测定进行。

(6) 热容量的计算公式为

$$E = \frac{Q_m + q_1 + q_n}{H[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0) + C]} \quad (14-14)$$

式中 Q ——苯甲酸的标准热值, J/g;

q_1 ——点火丝的发热量, J;

q_n ——硝酸形成热, J。

其他符号意义同前。

如用绝热式热量计, 则测热容量的步骤同发热量测定, 只是用苯甲酸代替煤样。其热容量的计算公式为

$$E = \frac{Q_m + q_1 + q_n}{H[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)]} \quad (14-15)$$

(7) 热容量标定进行 5 次重复试验, 其极限差值 (即最大值和最小值之差) 如不超过 40J/K, 则取 5 次结果的平均值 (修整到 1J/K) 作为仪器的热容量, 否则再作几次试验, 取极限差值不超过 40J/K 的 5 次进行平均。如果任何 5 次结果的极限差值都超过 40J/K, 则应对试验条件和操作技术仔细检查, 并纠正存在的问题后, 再重新进行标定, 舍弃原有的全部结果。热量计热容量的标定一般要求不少于 5 次, 5 次的标定结果极差不超过 40J/°C 或标准差小于 17J/°C, 最新的国标要求相对标准偏差 $RSD < 0.2\%$ 。

相对标准偏差 RSD 的计算公式为

$$RSD = \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (14-16)$$

式中 \bar{x} ——5 次标定结果的平均值;

s_x ——5 次标定结果的标准偏差。

热容量标定的有效期一般为 3 个月, 超过此限期时, 则应复查。发生下列任一情况时, 立即重测:

- 1) 更换量热温度计或改变贝克曼温度计的基点温度。
- 2) 更换热量计的较大部件, 如氧弹盖、连接环等。
- 3) 标定热容量与测定发热量时的内、外筒温度之差超过 5°C。
- 4) 热量计经过搬运、变换环境。

第十五章 煤的可磨性指数及磨损指数的测定

第一节 煤的可磨性指数及其测定方法

煤的可磨性是表示煤磨碎成粉难易程度的一个指标。煤的可磨性指数是煤粉制备工艺和设备的设计及运行中必不可少的依据。随着粉煤流态化技术的广泛应用,在很多工业部门,特别是在动力用煤的部门中,煤粉的应用与日俱增,在设计和改进制煤系统,估计磨煤机产量和耗电率时,均需要测定煤的可磨性。在煤质研究和检验中,煤的可磨性也是一项非常重要的参数。由于煤的可磨性指数的测定在现代工艺生产和科研中有着重的作用,因此在全国众多的煤质化验室中普遍进行该项目的测定。

在实验室条件下用以测定煤的可磨性指数的方法有许多种,但广泛采用的方法主要有两种:一种是全苏热工研究所法(简称BTN法);另一种是哈德格罗夫法(简称哈氏法)。BTN法是苏联的国家标准方法,适用于各种煤种,但仪器笨重,样品的用量较多,操作及结果的处理也较为麻烦。哈氏法适用于大多数煤种,仪器简单,使用方便,结果的重现性好。目前世界上的国家,除东欧几个国家以外,大都采用哈氏法作为煤的可磨性指数测定的标准方法。本章将只介绍哈氏法测定煤的可磨性指数。

一、哈德格罗夫法的测定原理及我国标准的简介

哈氏法是由哈德格罗夫(R. M. Hardgrove)提出的,该方法于1937年开始成为美国暂行标准,1951年修订为正式标准,1980年成为国际标准方法(ISO 5074—1980E)。哈氏法的理论依据是磨碎定律,即在固体物料磨碎成粉时所消耗的能量与其所产生新表面成正比,用公式表示为

$$E = \frac{k}{K} \Delta S \quad (15-1)$$

式中 E ——磨碎物料消耗的有效能量;

k ——常数,与其他的能量消耗有关;

K ——被磨颗粒的可磨性指数;

ΔS ——被磨颗粒研磨后增加的表面积。

由于直接测定能量(E)、常数(k)和增加的表面积(ΔS)是很困难的,因此采用了反推法,以美国宾夕法尼亚州某矿的煤为基准,其可磨性指数值为100,并规定以下条件:

(1) 煤样颗粒的直径为恰好通过的筛子孔径。研磨前煤样的粒度为0.60~1.18mm,所用筛的孔径为0.60(30号)、1.18mm(16号),研磨后使用0.075mm(200号)筛进行筛分,煤样总量为50g。

(2) 使用标准哈氏仪,在规定的条件下研磨,求得通过200号筛的筛下物质量,从而推出了哈氏法计算公式,即

$$K_{\text{HGI}} = 13 + 6.93(50 - m) \quad (15-2)$$

式中 K_{HGI} ——哈氏可磨性指数；

m ——200 号筛上的煤样质量。

在实际应用中，因筛下物粒度小，容易损失，故不直接测量，而是用总量 50g 减去筛上物质量。

利用公式计算求出可磨性指数较为简便，但是由于煤的组成比较复杂，试验用煤的粒度较大，如果操作条件不能完全符合哈氏要求，就很容易产生试验误差。为了得到比较好的结果，国际标准及 ASTM 标准方法采用了由标准煤样制出的校准图处理结果的方法，即选用可磨性指数值分别为 40、60、80、110 左右的煤样，用标准哈氏仪，在规定的条件下测定后，由公式计算出可磨性指数值，以此煤样作为标准可磨性煤样。使用单位将标准煤样在本单位的哈氏仪上测定后，计算出通过 200 号筛的煤样质量，以标样的标准值和筛下物质量作出校准图，使用时只要测得筛下物质量，就可以从校准图上查得哈氏指数值。

二、仪器、设备

(1) 哈氏仪：其结构如图 15-1、图 15-2 所示。它主要由电动机，齿轮、主轴、重块和研磨件几个部分组成。电动机通过蜗轮杆和一对齿轮减速后，带动主轴和研磨环以 $20\text{r}/\text{min} \pm 1\text{r}/\text{min}$ 的速度运转，研磨环驱动研磨碗内的 8 个子钢球转动，使煤样破碎，增加其表面积。钢球的直径为 25.4mm，由重块、齿轮、主轴和研磨球施加在钢球上的总垂直力为 $284\text{N} \pm 2\text{N}$ ($29\text{kg} \pm 0.2\text{kg}$)。在哈氏仪上装有一计数器，当仪器运转 $60\text{r} \pm 0.2\text{r}$ 后能自动停止。

(2) 试验筛：测定需用的筛子孔径为 0.071(200 号)、0.063(30 号)、1.25(16 号)mm，并配有筛盖和底盘。另有能套在试验筛上，孔径范围为 16~19mm，圆孔或是方的保护筛（目前各国试验用筛还不一致，ISO、ASTM 规定的试验筛孔径为 0.075、0.60、1.18mm，日本规定的试验筛孔径为 0.074、0.59、1.19mm）。

(3) 振筛机：可以容纳外径为 20mm 的一组垂直套叠并加盖和底盘的筛子，垂直振击频率为 149 次/min，水平回转频率为 221 次/min，回转半径为 12.5mm。

(4) 二分器：符合 GB 474—2008《煤样的制备方法》的规定，分样格

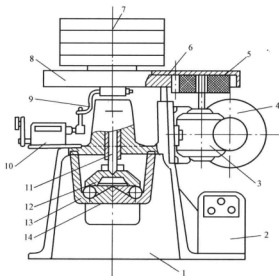


图 15-1 哈氏仪结构示意图

1—底座；2—电器控制盒；3—蜗轮盒；4—电动机；
5—小齿轮；6—大齿轮；7—重块；8—护罩；9—拨
杆；10—计时器；11—主轴；12—研磨环；13—钢球；

14—研磨碗

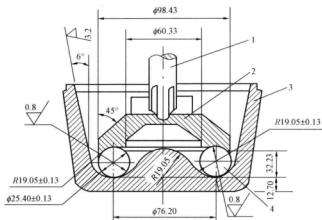


图 15-2 研磨件结构示意图 (单位: mm)

1—主轴; 2—研磨环; 3—钢球; 4—研磨碗

超过 10mm, 空气干燥后称重 (称准到 1g), 每小时煤样质量的损失不超过 0.1% 时, 即认为已达到空气干燥状态。

(3) 用 1.25mm 的筛子分批过筛上述煤样, 每批约 200g。采用逐级破碎的方法, 不断调节破碎机的辊 (或盘) 间距, 使其只能破碎较大的颗粒。不断破碎、筛分至上述煤样全部通过 1.25mm 筛子, 然后用 0.63mm 的筛子去煤粉, 留取 0.63~1.25mm 的煤样。

(4) 称量 0.63~1.25mm 的煤样 (称准到 1g), 计算这个粒度范围的煤样质量占破碎前煤样总质量的百分数 (出样率), 若出样率小于 45%, 则该煤样作废, 应重新从 6mm 煤样中缩分出 1kg, 重新制样。

四、测定步骤

(1) 将 0.63~1.25mm 的煤样混合均匀, 然后用二分器分出 120g, 用 0.63mm 筛子在振筛机上筛 5min, 以除去煤粉, 再用二分器分出每份不少 50g 的两份煤样。

(2) 试运转哈氏仪, 检查是否正常, 然后调节到合适的启动位置。

(3) 用刷子彻底清扫研磨碗、研磨环和钢球, 并将 8 个钢环尽可能均匀地分布在研磨碗的凹槽内。

(4) 称取 $50\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 已除去煤粉的煤样, 均匀倒入研磨碗中, 平整其表面, 并将落在钢球和研磨碗凸起部分的煤样清扫到钢球周围, 然后将研磨环放在研磨碗内。

(5) 使研磨环的十字槽对准主轴下端的十字头, 同时将研磨碗挂在机座两侧的螺栓上, 拧紧固定, 以确保总垂直力均匀施加在 8 个钢球上。

(6) 将计数器调到零位, 启动电动机, 仪器运转 $60\text{r} \pm 0.25\text{r}$ 后自动停止。

(7) 将保护筛 0.071mm 筛子和底盘套好, 卸下研磨碗, 把黏在研磨环上的煤粉刷到保护筛上, 然后将磨过的煤样连同钢球一起倒入保护筛, 并仔细将黏在研磨碗和钢球上的煤粉刷到保护筛上; 把钢球放回研磨碗, 再把黏在保护筛上的煤粉刷到 0.071mm 筛子内。

(8) 将筛盖盖在 0.071mm 筛子上, 连底盘一起放在振筛机上筛 10min, 取下筛子, 用硬毛刷将黏在 0.071mm 筛子底下的煤粉刷到底盘内, 重新放到振筛机上筛 5min, 又刷

槽宽约 5mm。

(5) 破碎机: 对辊破碎机或圆盘式破碎机, 辊或盘的间距可调, 能将粒度为 6mm 的煤样破碎到 1.25mm, 而只生成最少量的粒度小于 0.63mm 的煤粉。

三、煤样的制备

(1) 按照 GB 474—2008 规定的方法, 将煤样粒度破碎到 6mm。

(2) 从上述煤样缩分出

1kg, 放在盘内摊开至层厚不

筛底一次,再振筛 5min,刷筛底一次(前后总共振筛 20min)。

(9) 称量 0.071mm 筛上的煤样(称准到 0.01g),记作 m ;称量筛下的煤样(称准到 0.01g),记作 m_1 。筛上和筛下煤样质量之和与研磨总质量 $50\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 相差不得大于 0.5g,否则测定结果作废,应重作试验。

五、结果处理

(1) 计算出 0.071mm 筛下煤样的质量 m_1 ,即 $m_1 = 50 - m$ 。

(2) 查出校准图,并记下可磨性指数值。

(3) 取两次重复测定的算术平均值修约到整数报出。

六、校准图的绘制及仪器的校准

1. 校准图的绘制

(1) 将 4 个一组的标准可磨性煤样的每个煤样,按前述测定步骤,用哈氏仪重复测定 4 次,计算出通过 0.071mm 筛的煤样质量,取其算术平均值。

(2) 在直角坐标纸上,以标准煤样的筛下物质量平均值为纵坐标,以其哈氏可磨指数值为横坐标,根据最小二乘法原则,对以上 4 个煤样的试验数据作图,所得的直线就是该哈氏仪的校准图。

例如:某试验室使用一组标准煤样,由哈氏仪测得以下数据:

哈氏可磨性指数值 (标准值)	4 次测定 0.071mm 筛下 煤样质量的平均值 (g)	哈氏可磨性指数值 (标准值)	4 次测定 0.071mm 筛下 煤样质量的平均值 (g)
36	3.75	85	10.66
63	7.65	111	14.43

由表中数据绘出校准图 15-3,则只要测出煤样的筛下物质量,就可以从校准图上查出哈氏可磨性指数值。例如该试验室测得某个煤样的筛下物质量为 6.85g,所对应的可磨性指数值为 57.6,修约到整数,则该煤样的可磨性指数值为 58。

2. 仪器的校准

新的哈氏仪使用以前应用标准煤样进行校准,正常使用的哈氏仪每年至少校准一次。当仪器、设备(包括实验筛)更新、修理或怀疑哈氏仪有问题时,应用标准煤样进行校准。仪器校准的方法是:使用标准可磨性煤样测定后,绘出校准图,但所用标样应是当年制出的新标样。

七、测定注意事项

1. 制备试样时的注意事项

煤样的制备是可磨性指数测定的重要步

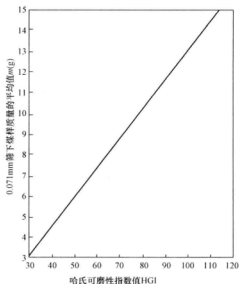


图 15-3 哈氏仪的校准图

骤,如制样不符合规定的要求,或逐级破碎时操作太快等,将使煤样过于粉碎,不能真实代表所测煤的硬度,制样率也明显下降,这样即使以后的测定步骤符合规定,所得到的测定结果与实际生产中反映出的可磨性也会不相适应,从而失去了测定的实际意义。

因此,在煤样的制备中一定要按规定的要求操作。煤样在程度为6mm时充分干燥后,再进行下一步的制样。进行逐级破碎时,要采取筛分—破碎—筛分的方法,即先筛出大于1.25mm的煤样,调节好破碎机的间距,使其仅能破碎最大的颗粒,然后进行破碎、筛分;再调间距,将筛上物进一步破碎、筛分,如此反复直至煤样全部通过1.25mm筛。最后用0.63mm筛筛分,弃去筛下物,留取0.63~1.25mm,粒度的煤样供测定用。在破碎过程中的筛分应尽量充分,以防止重复破碎。从大量的试验得知,制备煤样时只要按规定的要求逐级破碎,制得的试样出样率在45%以上,所测定的结果就能真实代表煤的硬度。

2. 研磨操作中的注意事项

(1)一定要用二分器缩分煤样,不得以其他方式分样。测定时首先从制好的试样中缩分出约120g,用0.63mm筛振筛5min,以除去煤粉,保证初始的粒度符合要求,然后再缩分为两份各不小于50g的试样,即两次重复测定所用试样。分样操作很重要,如缩分不当或用手分样,就很容易超过试验允许差。

(2)要防止试样研磨前的外加破碎,并确保所要求的总垂直力施加在8个钢球上。在研磨碗后移动钢球;没有将落在球上和研磨碗凸起部位的煤样扫到球的周围;在将研磨碗挂到机座两侧的螺栓上时,研磨环的十字槽与主轴下端的十字头要反复多次才能对准等,都能使试样产生外加破碎。因此进行这一操作时,一定要先将钢球均匀放好后再倒入试样,将球上和研磨碗凸起部位的煤扫到球的周围,用尽可能少的次数挂好研磨碗,并拧紧螺丝,确保总垂直力施加在8个钢球上,以使煤样得到正确的破碎。

(3)清扫筛底时,要将黏在底下的煤粉刷干净,同时也要防止筛上煤样从盖缝中漏出,并要保证振筛的时间。

3. 对仪器的定期校准

由哈氏可磨性原理可知,进行煤的可磨性测定,必须使用规定的仪器、设备,才能得到较为准确的结果。目前我国大多数试验室所使用的哈氏仪都是仿美国的H78-1型哈氏仪,符合规定的要求。但仪器的长期使用会产生磨损,影响测定结果。测定中所使用的试验筛在使用中会产生变形,由于国内各厂家生产的筛子实际孔径不标准,即使同一厂家生产出的同一孔径筛的实际孔径也有差异,也会引起试验误差。所以要定期用标准煤样校准仪器、设备,更换试验筛时用标准煤样重新绘制校准图。

GB/T 2565—1998中对结果的处理以校准图法取代了公式计算的方法。由于最后的结果是从校准图上查得,因此要保证结果的准确、可靠,就首先要保证标样测定的校准图的绘制准确、可靠。在使用标准可磨性煤样校准仪器以前,操作人员要检查平时的测定步骤,严格遵守国标的各项规定,测定时尽量不带入人为误差和系统误差,以保证校准图的准确性。

第二节 煤的磨损性及其测定方法

煤在开采、破碎和运输过程中存在煤对这些设备的磨损问题,尤其是在火力发电厂的磨煤机设备中,煤是在承压状态下与金属相接触,磨煤机研磨件的磨损问题就显得更为突出。煤的磨损指数用于判断煤在开采、破碎和运输时对金属磨损的强烈程序,因而煤的磨损指数是估计煤的制粉设备、开采和运输设备寿命必不可少的依据。目前我国电力系统及磨煤机的制造厂还利用煤的磨损指数来制造磨煤机。生产实践证明,一些高速磨和中速磨若采用强磨损性的煤,其运行周期很短、维修频繁。对强磨损性的煤若选用钢球磨,则运行周期可提高8~10倍,使生产安全、经济运行。由此可见,煤的磨损指数是煤的一项重要特性指标。

煤的可磨性和磨损性虽然都是煤处于破碎情况下的物理特性,但这是两个完全不同的物理概念。可磨指数是反映煤被磨碎的难易程度,而磨损指数是反映煤对金属的磨损程度。可磨指数和磨损指数之间无明显的关系。因为事实上容易破碎的煤种并非是弱磨损性;而不易破碎的煤种也非一定是强磨损性。

根据磨损理论,煤对金属的磨损是非金属对金属磨损,属于磨料磨损,这是各种磨损中最严重的磨损形式。这类磨损一般是指硬的磨粒或凸出物在对零件表面的摩擦过程中,使零件表面发生损耗的一种现象或过程。当磨粒的硬度低于被磨金属的硬度时几乎不产生磨损,因而煤对金属引起的磨损主要是由于煤中硬度高的矿物质,如煤中的石英和黄铁矿。一般认为含灰量高的煤种对金属磨损严重,但是煤的灰分是指煤中所有可燃物质完全燃烧及煤中矿物质在一定温度下产生的一系列分解、化合等复杂反应后剩下的残渣。煤的灰分虽然全部来自于煤中矿物质,但其组成和质量与煤中的矿物质不完全相同。煤中矿物质的真实含量是很难测出的。另外磨损性只能用专门的方法与仪器来测定。世界上一些主要国家的大公司都有自己的试验装置。我国根据本国的实情和ISO制定了《煤的磨损指数测定方法》,并且设计了专用的试验装置,适用于褐煤、烟煤、无烟煤的磨损指数测定。

一、方法提要

将一定粒度和质量的煤样放入已装好叶片的磨罐中。带叶片的轴旋转12 000r后根据4个叶片的质量损失来计算煤的磨损指数。

二、仪器设备

(1) 磨损指数测定仪(见图15-4)主要由以下部分组成:

1) 叶片:4个一组的叶片(见图15-5),尺寸为38mm×38mm×11mm,公差为±0.1mm。同一组叶片之间的质量极差不大于1g,叶片由纯铁(GB/T 9971—2004)制成,硬度按GB/T 4340检定,其值在100±10范围内。

各组叶片应打号码,如第一组可用1.1、1.2、1.3和1.4编号。叶片不用时应放入干燥器或浸入油中,以防腐蚀。

2) 磨罐:见图15-4。

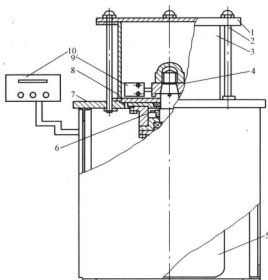


图 15-4 磨损指数测定仪结构示意图

1—磨盘；2—边杆；3—磨盘；4—十字座；5—电动机；6—甩煤板；7—底托板；8—磨盘底板；9—叶片；10—计数控制器

3) 传动装置（见图 15-6）：十字座有 4 个臂，用 M6 盘头螺钉和螺母将叶片固定在臂上。叶片十字臂上有螺钉孔，其长度应便于调节叶片的位置。传动轴由恒定转速为 $1450\text{r/min} \pm 30\text{r/min}$ ，功率不小于 2.0kW 的电动机驱动。

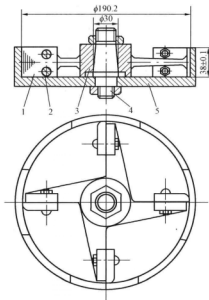


图 15-6 十字座和卡具结构示意图

1—叶片；2—盘头螺钉；3—十字座；4—芯轴；5—卡具

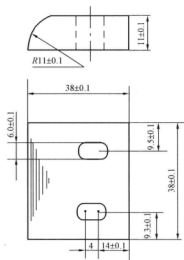


图 15-5 叶片尺寸示意图（单位：mm）

4) 计数控制器：

- 能显示仪器运转的转数。
- 当转数达到 $12\,000\text{r} \pm 20\text{r}$ 时，能使仪器自动停止。
- 当仪器暂停后再启动时，指示转数可累加，直至达到 $12\,000\text{r} \pm 20\text{r}$ 时自动停止。

5) 卡具（见图 15-6）：用于在十字座上确定叶片的安装位置。卡具的尺寸应使叶片固定在十字臂上时，叶片能触及卡具的臂和底。当十字座和叶片组合件移入罐内时，能保证叶片与罐壁及底板之间有符合规定的间隙。

6) 塞规：用于检查叶片与罐壁和底板之间的间隙。

(2) 颚式破碎机：能将煤样破碎到 9.5mm 以下。

(3) 振筛机。

(4) 天平:

1) 架盘天平: 最大称量 5kg, 感量 10g。

2) 分析天平: 最大称量 200g, 感量 0.1mg。

(5) 二分器: 符合 GB 474—2008 要求, 能缩分粒度小于 9.5mm 的煤样。

(6) 试验筛: 筛孔直径为 9.5mm 和 13mm 的圆孔筛, 符合 GB 6003 和 GB 1061 的规定。

(7) 细铜丝刷: 用于清扫叶片。

(8) 玻璃干燥器: 用于存放叶片。

三、煤样的制备

(1) 按 GB 474—2008 的规定先制成粒度小于 13mm 的煤样, 从中缩分出不少于 10kg, 并使其达到空气干燥状态。

(2) 将空气干燥煤样逐级破碎至全部通过 9.5mm 圆孔筛, 然后用二分器缩分出 $2.0\text{kg} \pm 0.01\text{kg}$ 的煤样两份, 保留其余部分。

四、测定前的准备

1. 叶片的检查

(1) 新叶片应试磨: 在规定条件下, 每次用 2kg 同一种煤样进行若干次磨损指数测定, 直至连续两次测得的磨损指数值之差在同一试验室允许差范围内。

(2) 旧叶片应符合下列要求:

1) 4 个一组叶片中质量极差不超过 1g。

2) 一组叶片总磨损量不小于最初质量的 4%。

3) 叶片表面无明显的伤痕。

4) 叶片的圆端和底边应能调节到与卡具的壁和底板接触。使叶片与壁和底板之间能保持 $6.4\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 间隙。

2. 仪器检查

新仪器应进行空转检查, 保证十字座以逆时针方向旋转, 并且在旋转到 $12\,000\text{r} \pm 20\text{r}$ 时自动停止。

五、测定步骤

(1) 彻底清扫磨罐、盖、底板和十字座。

(2) 称量各叶片, 准确到 0.1mg。

(3) 将十字座固定在卡具中, 用 M6 盘头螺钉和垫片把叶片固定到十字座的 4 个臂上 (螺钉的盘头应在叶片的一侧); 调节叶片使其圆端和底与卡具的壁和底板相接触, 拧紧螺母; 再把装好叶片的十字座安装在仪器的传动轴上, 拧紧轴上的螺母。

(4) 将罐体套在凸台上, 往罐内放入 2kg (称准到 10g) 煤样, 并且铺平, 盖上盖, 拧紧螺母。

注: 定期用塞规检查叶片与罐内壁和底板的间隙是否为 $6.4\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$; 计数控制器清零, 启动仪器, 旋转到 $12\,000\text{r} \pm 20\text{r}$ 时自动停止。

(5) 打开盖, 取出罐体。

注：运转后罐非常热，卸下时要特别注意；盖下面可能有水，这属于正常现象。

(6) 清除煤粉。

(7) 将十字座和叶片的组合体从传动轴上卸下，清扫干净，放入卡具中检查叶片的位置。若叶片已偏离原位置，试验作废。

(8) 卸下叶片，用铜丝刷和工业酒精仔细清洗，并擦干，放入干燥器内冷却到室温，最后称量叶片，准确到 0.1mg。

六、结果计算

按以下公式计算磨损指数，即

$$AI = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 10^3 \quad (15-3)$$

式中 AI——磨损指数，mg/kg；

m ——煤样质量，kg；

m_1 ——4 个叶片测定前的总质量，g；

m_2 ——4 个叶片测定后的总质量，g。

七、注意事项

(1) 煤样中过多的细粉会使测定结果偏低，因此制样必须按 GB 474—2008 的规定逐级破碎、缩分。

(2) 煤样应达到空气干燥状态时再测定，否则会影响测定结果，甚至仪器不能正常运转。

(3) 新叶片要按规定试磨；叶片安装螺钉的盘头（即圆头）应在叶片一边，否则测定结果的重复性很差。

(4) 不符合规定的叶片不能使用。

(5) 安装后叶片与罐壁和底板的间隙应是 $6.4\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ ；测定煤样后，只有检查叶片的位置不变，测定才有效。

(6) 试验后叶片应用酒精擦洗干净，冷却到室温再称量。

第十六章 煤 灰 成 分 分 析

第一节 煤灰的化学组成及灰样熔融

一、煤灰的化学组成

煤在锅炉中高温完全燃烧,煤中的无机矿物质及一些含有金属的有机物便形成了残渣,这个残渣就是灰分。灰分与煤中原有矿物质组成成分不一样,而这些矿物质通过一系列复杂的分解、化合、氧化等反应后生成的产物,是这些矿物质的衍生物。它由钾、钠、铁、钙、镁、锰、钒、硫、钛、硅、磷等元素的氧化物组成,如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 VO_3 、 Na_2O 、 MnO_2 、 K_2O 、 TiO_2 ,此外,还有一些伴生物和稀散元素,均以氧化物存在,但含量较少。

煤灰的化学组成以氧化物的质量百分数来表示,通常测定的组分主要指 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 Na_2O 、 K_2O 、 SO_3 、 TiO_2 ,这些组分一般占氧化物总量的 95% 以上。灰中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 占 90%,特别是 SiO_2 占 40%~60%,少数灰中的 CaO 占 20%~50%, Na_2O 和 K_2O 含量较少,大多数情况下只占 2%。 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 为酸性氧化物, Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 为碱性氧化物。

二、煤灰成分分析方法概述

目前,煤灰成分分析方法有很多,既有仪器分析方法,也有常规的容量法。例如重量法、比色法、火焰光度法、原子吸收光谱法、X 荧光能谱法,除了 X 荧光能谱法不需熔样之外,其他方法必须将灰样熔化后,使各种元素变成可溶于水后再测定。常规分析方法根据称样量的不同又分为常量法和半微量法,常量法称样量为 0.5g,而半微量法称样量为 0.1g。在采用常规分析方法进行灰成分全分析时, SiO_2 、 SO_3 采用重量法, Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 采用容量法, P_2O_5 、 TiO_2 采用比色法, Na_2O 、 K_2O 采用火焰光度法。水煤浆制成灰样之后其特性与煤灰一致,因此水煤浆灰的成分分析在水煤浆部分不再重述。

三、灰成分常量分析方法

1. 灰样的准备

称取 5~30g 分析煤样(视灰分的高低决定样品量)于灰皿中并铺平,放入温度不超过 100℃ 的高温炉中,在自然通风和炉门留 15mm 缝隙的条件下,30min 内将温度升至 500℃。在此温度下加热 30min,然后升温到 $815^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$,在此温度下灼烧 2h,取出冷却至室温,将灰样研磨到 0.1mm 以下,再置于灰皿中再灼烧 30min,直到质量变化不超过其质量的千分之一为止。取出冷却片刻,然后移到干燥塔中冷却至室温再称量。样品在灰化过程中,样品的厚度不要超过 $0.15\text{g}/\text{cm}^2$,否则会影响碳酸盐分解产生的 CaO 对硫酸氧化物的固定程度,造成 SO_3 含量偏高,特别是当样品中 CaO 含量很高时影响更大。此

外,对于不同硫分的样品不应放在同一炉中灰化,以免高硫样品燃烧产生的硫化物被低硫样品中的 CaO 固定,造成低硫样品中 SO_3 含量偏高。

2. 灰样熔融与溶解方法

(1) 氢氟酸—硫酸酸溶法。称取灰样 $0.2\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 于聚四氟乙烯坩埚,加入 10mL 氢氟酸和 5mL 硫酸,放入通风柜中,在电热板上低温缓慢加热,蒸至近干,再升高温度蒸到白烟冒尽,要求蒸到干但不焦黑。取下坩埚,稍冷却后用热水将熔融物洗入 100mL 烧杯,加入 20mL 硫酸和适量水溶解盐类,转入 200mL 的容量瓶,稀释到刻度,摇匀待用,称为试液 A。在不加入灰样的情况下,其他步骤同上,得到的空白试液称为试液 A_1 ,此试液适用于分光光度法分析磷和火焰光度法分析钠、钾。

(2) NaOH 碱溶法。称取灰样 $0.5\text{g} \pm 0.02\text{g}$ 于 30mL 的银坩埚中,应滴几滴乙醇润湿,表面加 NaOH4g,盖上盖子,放入箱式高温炉中,缓慢加热到 $650 \sim 700^\circ\text{C}$,熔融 15~20min,取出稍冷。擦净坩埚外壁,平置于 250mL 的烧杯,加入 150mL 沸水,盖上表面皿,待激烈反应结束后,用少量 1:1 盐酸和热水冲洗表面皿、坩埚、坩埚盖。此时溶液体积为 180mL,在不断搅拌的条件下加盐酸 20mL,在电炉上微沸 1min,冷却至室温,转入 250mL 的容量瓶,稀释至刻度摇匀,装入塑料瓶待用,称为试液 B。在不加入灰样的情况下,其他步骤同上,得到的空白试液称为试液 B_1 。此方法适用于常量分析。

(3) 氢氟酸—高氯酸溶法。称取灰样 $0.1\text{g} \pm 0.01\text{g}$ 于聚四氟乙烯坩埚,用水润湿,加入 2mL 高氯酸和 10mL 氢氟酸,在温度不高于 250°C 的电热板上加热,蒸至白烟冒尽。取下坩埚稍冷后加入 10mL 1:1 盐酸和 10mL 水,再放在电热板上加热至近沸并保持 2min,取下用热水将灰样溶液移入到 100mL 的容量瓶中,稀释到刻度待用,称为试液 C。在不加入灰样的情况下,其他步骤同上,得到的空白试液称为试液 C_1 。此试液适用于分光光度法分析磷和原子吸收光谱法。

(4) NaOH 碱溶法。称取灰样 0.1g 于 30mL 的银坩埚中,应滴几滴乙醇润湿,表面加 NaOH2g,盖上盖子放入箱式高温炉中,缓慢加热到 $650 \sim 700^\circ\text{C}$,熔融 15~20min。取出稍冷却后擦净坩埚外壁,平置于 250mL 的烧杯,加入 150mL 沸水,盖上表面皿,待激烈反应结束后,用少量 1:1 盐酸和热水冲洗表面皿、坩埚、坩埚盖。此时溶液体积为 180mL,在不断搅拌的条件下加盐酸 20mL,在电炉上微沸 1min,冷却至室温,转入 250mL 的容量瓶,稀释至刻度摇匀,装入塑料瓶待用,称为试液 D。在不加入灰样的情况下,其他步骤同上,得到的空白试液称为试液 D_1 。此方法适用于常量分析。

(5) $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (四硼酸锂) 碱溶法。称取灰样 0.1g 于铂坩埚中,将 0.5g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的一部分与灰样用铂丝混合,另一部分则盖在样品表面。将装有样品的铂坩埚置于难熔材料制成的托板上,然后放入 1000°C 的高温炉中熔融 20min,期间用坩埚钳夹住坩埚轻摇,直到灰样完全熔融至清澈透明。取出后冷却至室温,然后放入 250mL 的烧杯中,在铂坩埚中放入包裹聚四氟乙烯磁转子,加入 50mL 硝酸 (1:19),放在加热搅拌器保持接近沸腾 30min 并持续搅拌,从加热搅拌器取下,将溶液移至 100mL 的容量瓶中定容,此溶液称为试液 E。在未加入灰样的情况下,按同样步骤制成的试液称为试液 E_1 。

第二节 煤灰中 SiO_2 含量测定

SiO_2 含量的测定方法有重量法、氟硅酸钾容量法、钼硅酸蓝（半微量法）等，重量法的滤液可以用于其他元素的测定，滤液中已经没有硅酸根的存在，因此，可以消除硅元素对其他元素测定的影响。以下介绍几种常用的方法。

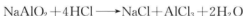
一、动物凝胶重量法

1. 测定原理

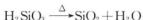
动物凝胶重量法测定 SiO_2 含量的原理是将灰样与 NaOH 在 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 的条件下熔融，使所有的 SiO_2 、硅酸盐、硅铝酸盐转化为可溶于水的偏硅酸钠，反应式如下：



熔融后以沸水浸取溶块，再用盐酸酸化，使之全部溶解，偏硅酸钠转化为偏硅酸和金属氯化物，反应式如下：



偏硅酸形成稳定的胶体溶液（溶胶），其胶粒带负电荷，而动物胶溶于水形成胶体，胶体能吸附氢离子（ H^+ ），在酸性环境下构成带正电荷的胶体，中和偏硅酸胶体中负电荷而凝聚沉淀。当动物胶的酸度越大，则偏硅酸越容易合成多分子结构，脱水后偏硅酸形成二氧化硅，即



2. 分析步骤

称取灰样 $0.5\text{g} \pm 0.02\text{g}$ 于 30mm 的银坩锅中，应滴几滴乙醇润湿，表面加 $\text{NaOH} 4\text{g}$ ，盖上盖子放入箱式高温炉中，缓慢加热到 $650\sim 700^\circ\text{C}$ ，熔融 15~20min。取出稍冷，擦净坩锅外壁，平置于 250mm 的烧杯，加 1mL 乙醇和适量沸水，盖上表面皿，待激烈反应结束后，用少量 1:1 盐酸和热水冲洗表面皿、坩锅和坩锅盖，再加盐酸 20mL 摇匀。

将熔融物用沸水和盐酸浸取，将盛有浸取液的烧杯放在电热板上慢慢蒸干，出现黄色粒盐，取下稍冷却后加入 1:1 盐酸 20mL，盖上表面皿，加热至约 80°C ，稍冷却后加入 1% 的动物胶热溶液（ $70\sim 80^\circ\text{C}$ ）10mL 剧烈搅拌 1min，保温 10min。取下稍冷却后加热水 50mL 使盐类完全溶解，析出偏硅酸晶状沉淀，用中速定量滤纸过滤于 250mL 的容量瓶，继续用 1:3 的盐酸洗涤沉淀 7~8 次，再用带胶头的玻璃棒以 2% 盐酸擦净杯壁和玻璃棒，将洗涤液倒入漏斗过滤。如此洗涤沉淀 3~5 次，再用热水洗至滤液中无氯离子为止（用 1% 硝酸银检验）。将滤纸和沉淀物移到瓷坩锅中，先在低温下碳化，然后在 $1000^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 的温度下灼烧 1h，取出冷却 5~10min，移入干燥塔中冷却至室温并称量。制备空白试液，步骤同上，只是不加入试样。将容量瓶中滤液稀释到刻度，此溶液称为滤

液 F。在没有加入灰的情况下,按以上步骤制备的空白试液为滤液 F₁。

3. 结果计算

结果按下列计算式计算,即

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (16-1)$$

式中 m_1 —— SiO_2 的质量, g;

m_2 ——空白实验时 SiO_2 的质量, g。

4. 测定条件的控制

灰中 SiO_2 含量的测定可通过灰样被碱或酸分解成可溶于水的硅酸钠。酸分解法的难易程度取决于灰中硅酸盐所含的 SiO_2 与金属氧化物的摩尔数比值,比值越小,越容易被酸分解,比值越大,越难分解。由此可见,构成硅酸盐的金属氧化物的碱性越强,越容易被酸分解。以下几种硅酸盐被酸分解的难易顺序为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{CaSiO}_3 > \text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。灰样也可以用碱熔,通常采用的碱有 Na_2CO_3 、 NaOH 、 KOH 等,当灰样与 Na_2CO_3 熔融时,分解产生 Na_2SiO_3 、 NaAlO_2 等复杂的混合物,而且碳酸钠的熔点达到 851°C ,因此,必须采用铂坩埚熔样。 KOH 吸水性和挥发性强,熔融温度高时容易逸出; NaOH 在熔融时稳定,而且酸分解后的溶液清澈,但 NaOH 的加入量应适中,通常为试样量的 10~20 倍。由于银的熔点为 960.5°C ,所以,温度不得超过 960°C ,以 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 为宜,熔融时间也不宜太长,否则,易使银离子熔下太多影响测定,以致滤液 A 产生氯化银沉淀,一般熔融时间采用 15~20min。此外,银不耐酸,不能接触浓酸,特别是浓度大的强酸,所以在浸取熔融物时,只能用稀酸和热水交替清洗坩埚且次数和用酸量不宜太多,否则容易造成银溶解。

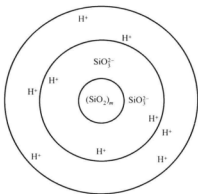
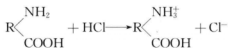
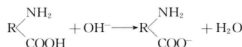


图 16-1 偏硅酸胶团的结构示意图

SiO_3^{2-} 吸附在周围,这一层称为吸附层,这样胶粒带负电。同时,在胶粒周围松弛吸附 H^+ 形成扩散层,由于胶粒均带负电,互相排斥,偏硅酸溶胶具有亲水性,易在胶粒周围形成水化外壳,形成稳定的胶体溶液。要使偏硅酸析出,必须破坏其水化外壳并消除其带电状态,而蒸干脱水和加入带相反负电荷的动物溶胶就起到这两方面的作用。动物溶胶是富含氨基酸的蛋白质,带有氨基 ($-\text{NH}_2$) 和羧基 ($-\text{COOH}$),当 pH 值等于 4.7 时,胶粒总电荷为 0,当 pH 值小于 4.7 时,氨基吸附 H^+ 带正电荷,反应式如下:



当 pH 值大于 4.7 时, 羧基电离出 H^+ 而带负电荷, 反应式如下:



控制溶液的酸度尤其重要, 当溶液中的盐酸浓度为 8mol/L 时, 溶液 pH 值小于 4.7, 动物胶带正电荷, 与带负电荷的偏硅酸胶团互相吸引, 偏硅酸析出。同时动物溶胶有很强的亲水性, 从偏硅酸胶团夺走水分, 破坏水化外壳, 促进凝聚。此外, 温度应控制在 $70\sim 80^\circ\text{C}$, 如果温度超过 80°C , 就会破坏动物溶胶胶体, 同时动物胶也不宜加入太多, 否则偏硅酸胶体不易析出。

将溶液蒸干脱水温度控制在 100°C 左右, 一直蒸干至出现黄色盐粒。如果干燥不彻底, 可溶性的偏硅酸就不能完全形成不可溶的 SiO_2 , 过滤时, 部分 SiO_2 被滤走, 会造成结果偏低, 同时一些铁、铝、钛等杂质夹在沉淀中也不易洗净。

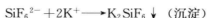
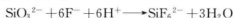
沉淀的洗涤是先用稀盐酸洗去铁、铝、钛等金属, 再用热水洗去残留的盐酸和 NaCl 。如果先用热水洗涤, 会使 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 等氧化物水解生成难溶或不溶的碱式盐, 与沉淀共存造成结果偏高, 同时先用热水洗涤也会使硅酸又再次形成胶体而透过滤纸造成损失。

此外, 偏硅酸胶体被动物胶凝聚后, 由于加水溶解可溶盐类, 使滤前的溶液体积增大, 酸度降低, 会使少量的 SiO_2 复溶。另外, 放置时间长、洗涤用量增加和洗涤时间长等因素均会使复溶增大, 造成结果偏低。

二、氟硅酸钾容量法

1. 测定原理

硅酸盐在强酸溶液中有过量的 F^- 和 K^+ 存在时, 能与 F^- 形成氟硅酸离子 (SiF_6^{2-}), 再与 K^+ 形成氟硅酸钾沉淀 (K_2SiF_6)。该沉淀在热水中水解出氢氟酸, 用标准 NaOH 溶液滴定, 求出 SiO_2 的含量。反应式如下:



2. 分析步骤

(1) NaOH 标准溶液标定。称取 0.8g 苯二甲酸氢钾于 400mL 的烧杯中, 用煮过的冷蒸馏水溶解 (冷水应预先用 0.15mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到酚酞指示剂出现微红色), 加入 $5\sim 6$ 滴 10.0g/L 的酚酞指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定到酚酞指示剂出现微红色, NaOH 标准溶液对 SiO_2 的滴定度计算式为

$$T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}} = \frac{60.08 \times 1000m}{204.2 \times 4V} \quad (16-2)$$

式中 $T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}}$ ——每毫升 NaOH 标准溶液相当于 SiO_2 的质量, mg/mL ;

m ——苯二甲酸氢钾的质量, g ;

V ——滴定时消耗的 NaOH 标准溶液体积, mL ;

60.08—— SiO_2 的摩尔质量, g;

204.2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g;

4——氢氟酸与氟硅酸钾的转换系数。

(2) 样品分析步骤。吸取试液 B 20mL, 置于 200mL 的塑料杯中, 加入浓硝酸 5mL, 冷却后, 加入 5mL 浓度为 50.0g/L 的 KF 搅拌。之后加入固体 KCl, 不断搅拌至 KCl 析出, 冷却并放置 15min。用快速滤纸过滤沉淀, 再用浓度为 50.0g/L 的 KCl 洗涤塑料杯并沉淀 3~5 次, 将滤纸置于原塑料杯。沿杯壁加入 10mL 浓度为 50.0g/L 的 KCl—无水乙醇和 1mL 浓度为 10.0g/L 的酚酞指示剂, 仔细搅碎滤纸, 用 0.15mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定未洗净的酸使滤纸和沉淀出现微红色, 加 200mL 沸水 (沸水应预先用 0.15mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到酚酞指示剂出现微红色), 立即用 0.15mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定到酚酞指示剂出现微红色, 记录消耗的 NaOH 标准溶液体积。二氧化硅含量计算式为

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{12.5 T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}} V}{1000m} \times 100 \quad (16-3)$$

式中 $T_{\text{SiO}_2/\text{NaOH}}$ ——每毫升 NaOH 标准溶液相当于 SiO_2 的质量, mg/mL;

m ——灰样质量, g;

V ——消耗的 NaOH 标准溶液体积, mL;

12.5——全部试液与分取试液的体积比。

3. 分析过程的一些注意问题

氟硅酸钾容量法测定灰中的 SiO_2 含量是通过在强酸环境中, 在 F^- 和 K^+ 过量的条件下, 偏硅酸与 F^- 和 K^+ 生成氟硅酸钾沉淀, 而氟硅酸钾沉淀又能够在沸水中水解出氢氟酸, 最终用 NaOH 滴定氢氟酸间接来测定 SiO_2 含量的。

在整个测定过程中, 影响因素较多, 控制不好容易影响测定结果。形成沉淀的过程一定要在强酸环境下进行, 国标采用浓硝酸, 而据有关资料介绍, 采用硝酸与盐酸的联合介质也能得到准确的测定结果。如果加入的是硝酸, 溶液的酸度应控制在 1~5mol/L, 也可以采用 1mol/L 硝酸与 3~4mol/L 盐酸的联合介质。如果酸度过高, 容易造成氟硅酸钾沉淀的溶解, 酸度太低则会形成其他盐类的氟化物沉淀, 如氟铝酸钾沉淀, 在沸水中也会水解出氢氟酸, 造成测量结果偏高。

通过加入研细的 KCl 到溶液中直到饱和析出为止, 目的是使溶液中有过量的 K^+ , 但 KCl 的加入也不宜太多, 否则会给沉淀过滤、洗涤带来困难。浓硝酸加入水中产生放热反应, 会使水温升高, 应等水温降到室温时再加入 KF 和 KCl, 否则, 在较高的温度下, 要加入较多的 KCl 才能达到饱和, 温度下降时就有大量 KCl 析出, 同样会给沉淀过滤、洗涤带来困难。

KF 的加入量要适合。加入太多容易与其他盐类形成氟化物沉淀, 这些沉淀也能在沸水中水解出氢氟酸影响测定结果; 加入量太低则沉淀不完全, 会使测定结果偏低。沉淀反应不完全或陈化时间不够容易形成小颗粒的沉淀晶体, 过滤或洗涤时容易漏滤造成结果偏低; 但陈化时间太长, 容易形成其他盐类氟化物沉淀, 一般来说以 15~20min 为宜。当

室温高于 30℃ 时, 为了防止沉淀在洗涤时水解, 可改用 KCl—25% 乙醇洗涤液, 洗涤次数为 2~3 次, 用量为 20~30mL。

沉淀的过滤、洗涤、中和残酸等环节应控制溶液温度在 30℃ 以下, 否则容易使氟硅酸钾预先水解而使测定结果偏低。中和残酸是关键的一环, 目的是消除残酸对后续氢氟酸与 NaOH 中和反应的影响。中和残酸的操作要迅速, 特别是如果室温太高或时间太长, 易使氟硅酸钾水解造成测定结果偏低。中和时一定要把滤纸搅碎, 否则残酸会残留在滤纸中使测定结果偏高。

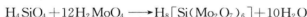
水解反应为吸热反应, 因此必须用沸水来水解, 在中和滴定时也须在不低于 70℃ 的温度下进行, 所用的沸水必须先用 NaOH 滴定至呈中性, 消除水中溶解的碳酸对结果的影响。

三、硅钼酸蓝分光光度法 (半微量法)

1. 硅钼酸蓝分光光度法测定原理

在乙醇的存在下, 于 0.1mol/L 的盐酸介质中, 使正硅酸与钼酸反应生成硅钼黄, 然后将浓度提高到 2.0mol/L 以上, 用抗坏血酸还原硅钼黄为硅钼蓝, 采用示差分光光度法测定 SiO_2 含量。反应式如下。

在弱介质中, 正硅酸与钼酸生成黄色硅钼杂多酸:



在还原剂的作用下, 正六价的钼还原为正五价的钼, 生成蓝色的硅钼杂多酸:



蓝色的硅钼杂多酸色度与硅的含量成正比, 因此, 在波长为 620nm 处测定其消光度就可以测定硅的含量。

2. 分析步骤

(1) 工作曲线的绘制。准确吸取浓度为 0.05mg/mL 的 SiO_2 标准溶液 0、5、10、15、20、25、30mL, 分别注入 100mL 的容量瓶中, 分别加入浓度为 1:11 的盐酸 5、4、3、2、1、0、0mL, 加水至 27mL, 各加入 8mL 无水乙醇和浓度为 50g/L 的钼酸铵 5mL 摇匀, 在 20~30℃ 的条件下放置 20min。各加入浓度为 1:1 的盐酸 30mL, 放置 1~5min, 加入浓度为 10g/L 的抗坏血酸 5mL 摇匀, 用水稀释到刻度, 放置 1h, 用 1cm 的比色皿于波长 620nm 处测定消光度。以消光度为纵坐标, SiO_2 质量为横坐标绘制工作曲线。

(2) 样品测定。准确吸取试液 D 及空白试液 D_1 各 5mL, 各加入 8mL 无水乙醇和浓度为 50g/L 的钼酸铵 5mL 摇匀, 在 20~30℃ 的条件下放置 20min。加入 1:1 的盐酸 30mL, 放置 1~5min, 加入浓度为 10g/L 的抗坏血酸 5mL 摇匀, 用水稀释到刻度, 放置 1h, 用 1cm 的比色皿于波长 620nm 处测定消光度。对样品的消光度进行空白校正后, 从工作曲线上查出 SiO_2 质量含量, 计算式为

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{5m(\text{SiO}_2)}{m} \quad (16-4)$$

式中 $m(\text{SiO}_2)$ ——从工作曲线查出 TiO_2 的质量, mg;

5——全部试液与分取试液的体积比；

m ——灰样的质量，g。

3. 分析过程的干扰因素及解决措施

硅钼蓝显色是否完全和稳定取决于硅钼黄的显色是否完全和稳定。黄色硅钼杂多酸包括 α 型和 β 型两种形态，这两种形态的杂多酸消光度差别较大，而且它们生成蓝色的硅钼杂多酸后的消光度差别也很大。一般情况下，在 pH 值为 2~4 时，主要生成 α 型黄色硅钼杂多酸，性质较稳定，经过还原之后，生成绿蓝色的硅钼蓝，其光谱的吸收峰位在 750nm。但是在此酸度下有很多金属离子容易水解，能够适用的还原剂也不多，因此，该方法目前应用很少。在 pH 值为 1.3~1.5 的溶液中，也就是溶液的酸度为 0.1mol/L 时，生成 β 型的黄色硅钼杂多酸，颜色较深。但该溶液稳定性较差，容易转化为 α 型，而且温度越高转化越快，但是生成蓝色的硅钼杂多酸后十分稳定，并且在这个酸度下可避免某些金属离子的水解，也容易生成硅钼蓝，其生成的硅钼蓝在可见光区域内的消光度比 α 型高，因此得到广泛应用。

除酸度可决定生成的硅钼黄是 α 型还是 β 型，温度也是一个重要的影响因素。试验证明，温度越高，显色越快。当温度超过 30℃ 时，显色时间越长，稳定越差，硅钼黄自发转化为 α 型的可能性越大。因此，选定的温度为 20~30℃，显色时间为 15~20min。加入某些水溶性的有机溶剂如乙醇、丙酮，有利于提高络合物的显色速度和增强稳定性。试验表明，当乙醇加入量达到 6~10mL 时，能够使溶液在较短的时间内显色。钼酸铵的加入量是保证硅钼黄能否完全显色的条件，试验表明，加入浓度为 5% 的钼酸铵 3~7mL 能够保证硅钼黄完全显色，最终确定的加入量为 5mL。

将硅钼黄还原为硅钼蓝的还原剂除了抗坏血酸之外，还有氯化亚锡、硫酸亚铁、亚硫酸钠、1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 (ANSA)、羟氨、硫脲、氢醌、米妥尔等。ANSA 是较为理想的还原剂，其灵敏度高，稳定性好；抗坏血酸也是比较理想的还原剂，能够消除铁元素的干扰，但还原速度慢；用氯化亚锡还原，溶液的酸度需控制在 1mol/L 以上，此时，过量的钼酸铵不被还原，并有利于消除磷、砷的干扰，灵敏度也较高，但生成的硅钼蓝稳定性差；用硫酸亚铁还原，溶液的酸度需控制在 0.4mol/L 以上，还原速度快且稳定，但灵敏度较差，加入草酸则能提高灵敏度。用这些还原剂还原而生成的硅钼蓝，其光谱吸收峰位略有所不同。不同的还原剂应控制不同的酸度，酸度范围在 0.4~10mol/L 甚至更高的酸度也能形成硅钼蓝，但是如果还原酸度过低，将使钼酸盐还原而导致大量非硅钼蓝形成。试验证明，酸度在 0.53~2.75mol/L 的范围内能够将硅钼黄还原为稳定的硅钼蓝。灰中的磷、锆、砷在不同条件下能够与钼酸胺生成黄色的杂多酸络合物，而且均能够还原为钼蓝，造成试验结果偏高。可以通过提高还原酸度的办法来消除磷元素的影响，磷钼酸在酸度达到 1.8mol/L 以上时，即已完全被破坏，而硅钼酸有较好的稳定性，立即加入还原剂使硅钼酸还原为硅钼蓝，这样就可以消除磷的影响，用同样的方法也可消除砷的影响。锆元素无简易的消除方法，可采用萃取或煮沸的方法使锆元素以 GeCl_4 的形式挥发而消除干扰。

第三节 煤灰中 Fe_2O_3 含量测定

一、EDTA 容量法测定原理

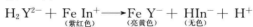
采用 EDTA 容量法测定煤灰中 Fe_2O_3 含量的原理如下：基于在 pH 值为 1.8~2.0 的条件下，以磺酸水杨酸 $[\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COOH}]$ 为指示剂，用 EDTA（乙二胺四乙酸二钠盐，分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）标准溶液滴定，使 Fe^{3+} 与 EDTA 生成络合物，滴定到终点时颜色由紫红色变为亮黄色，根据消耗的 EDTA 的量来计算 Fe_2O_3 的含量。以 HIn^- 代表磺酸水杨酸， H_2Y^{2-} 代表 EDTA 络合离子， Fe^{3+} 先与磺酸水杨酸发生络合反应为



滴定反应为



终点时指示剂的变色反应为



二、分析步骤

(1) EDTA 的标定。用移液管吸取浓度为 2.4mg/mL 的钙标准溶液（碳酸钙标准溶液）25mL 于 400mL 的烧杯中，加入钙黄绿素—百里酚酞混合指示剂，在搅拌中加入氢氧化钾（200.0g/L）至出现绿色荧光，再过量 5mL，于黑色底板上以 0.015mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定到荧光消失，出现浅红色。EDTA 标准溶液对 Fe_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 的滴定度及 EDTA 标准溶液浓度 C 的计算式分别为

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{CV_1}{V_2} \frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.7977 \frac{CV_1}{V_2} \quad (16-5)$$

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{CV_1}{V_2} \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.5094 \frac{CV_1}{V_2} \quad (16-6)$$

$$T_{\text{TiO}_2} = \frac{CV_1}{V_2} \frac{M_{\text{TiO}_2}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.7981 \frac{CV_1}{V_2} \quad (16-7)$$

$$T_{\text{CaO}} = \frac{CV_1}{V_2} \frac{M_{\text{CaO}}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.5603 \frac{CV_1}{V_2} \quad (16-8)$$

$$T_{\text{MgO}} = \frac{CV_1}{V_2} \frac{M_{\text{MgO}}}{2M_{\text{CaCO}_3}} = 0.4208 \frac{CV_1}{V_2} \quad (16-9)$$

$$C(\text{EDTA}) = \frac{25 \times 1000m}{250 \times 100.09V} \quad (16-10)$$

式中 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每 1mL EDTA 标准溶液相当于 Fe_2O_3 的质量，mg；

$T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——每 1mLEDTA 标准溶液相当于 Al_2O_3 的质量, mg;

T_{TiO_2} ——每 1mLEDTA 标准溶液相当于 TiO_2 的质量, mg;

T_{CaO} ——每 1mLEDTA 标准溶液相当于 CaO 的质量, mg;

T_{MgO} ——每 1mLEDTA 标准溶液相当于 MgO 的质量, mg;

C ——钙标准溶液的浓度, mg/mL;

V_1 ——钙标准溶液的体积, mL;

V_2 ——消耗的 EDTA 体积, mL。

(2) 样品分析步骤。吸取试液 B 20mL, 置于 400mL 的烧杯中, 加水稀释到 100mL, 用 1:1 的氨水将 pH 值调节到 2.0 (用精密试纸测试), 将溶液加热到 70℃, 加入十滴浓度为 100.0g/L 的磺基水杨酸钠指示剂, 趁热用 0.015mol/L 的 EDTA 标准溶液滴定到出现亮黄色 (铁低时为无色, 终点时温度应在 60℃左右)。结果计算式为

$$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{12.5 T_{\text{Fe}_2\text{O}_3} V}{1000m} \times 100 \quad (16-11)$$

式中 $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ——每 1mLEDTA 标准溶液相当于 Fe_2O_3 的质量, mg;

m ——灰样的质量, g;

V ——滴定时消耗的 EDTA 标准溶液的体积, mL;

12.5——全部试液与分取试液的体积比。

三、控制溶液的酸度和温度

EDTA 容量法测定灰中 Fe_2O_3 含量最关键的环节是正确控制溶液的 pH 值和温度。滴定时 pH 值控制在 1.8~2.0, 当 pH 值小于 1.8 时, 磺基水杨酸和 EDTA 的络合能力降低, EDTA 与 Fe^{3+} 不能定量络合; 但当 pH 值大于 2.5 时, 磺基水杨酸与 Fe^{3+} 形成稳定的红色 $[\text{Fe}(\text{In})_2]^-$ 或 $[\text{Fe}(\text{In})_2]^{2-}$ 络合阴离子, 用 EDTA 滴定时, $[\text{Fe}(\text{In})_2]^-$ 或 $[\text{Fe}(\text{In})_2]^{2-}$ 不易被破坏, 溶液红色不易褪去。而消耗过多的 EDTA, 会使分析结果偏高, 同时, 随着 pH 值升高, 铁、铝容易水解而产生浑浊, 会影响测定结果。溶液的温度也是影响测定结果的重要因素, 磺基水杨酸铁与 EDTA 的络合反应速度很慢, 提高温度有利于提高反应速度, 但温度不能太高, 不能使溶液沸腾, 否则铝与 EDTA 络合, 会使铁的测定值偏高。

终点时, 溶液的颜色由红色变为亮黄色, 样品中的铁含量越高颜色越深, 铁含量越低颜色越浅, 为浅黄色甚至为无色。若溶液中含有大量的 Cl^- 时, Fe^{3+} 与 Cl^- 形成颜色更深的络合物, 所以在盐酸介质中滴定优于在硝酸介质中滴定。

第四节 煤灰中 Al_2O_3 含量测定

一、氟盐取代 EDTA 容量法测定原理

采用氟盐取代 EDTA 容量法测定煤灰中 Al_2O_3 含量的原理如下: 在弱酸性溶液中加入过量 EDTA 溶液, 加入缓冲溶液, 调节 pH 值为 5.9, 煮沸使铁、铝、钛等离子与 EDTA 进行完全络合, 用二甲酚橙作为指示剂, 以乙酸锌标准溶液回滴剩余的 EDTA 溶液。

加入 KF, 煮沸 2~3min 以生成更稳定的 AlF_6^{3-} 络离子, 置换出与 Al^{3+} 络合的 EDTA, 然后用乙酸锌标准溶液滴定置换出来的 EDTA, 根据扣除消耗与钛络合的那一部分乙酸锌标准溶液后剩余的乙酸锌标准溶液计算出 Al_2O_3 含量。此方法适用于 TiO_2 已知的情况。反应式如下:

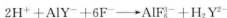
(1) 加入过量的 EDTA (不用计量)。



(2) 加锌盐回滴过量的 EDTA。



(3) 加过量的 NaF。



(4) 加锌盐滴定铝钛释放的 EDTA。



(5) 到终点时锌与指示剂反应显示橙红色。



二、分析步骤

(1) Al_2O_3 标准工作溶液的标定。用移液管吸取 Al_2O_3 标准工作溶液 (浓度为 1mg/mL) 10mL 于 250mL 的烧杯中, 加水稀释到 100mL。加入浓度为 1g/L 的二甲酚橙指示剂 1 滴, 用 1:1 氨水中和至出现藕荷色, 再加 1:3 冰乙酸至藕荷色消失。加入 pH=5.9 的缓冲溶液 10mL (缓冲溶液由 200.0g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 120.6g CH_3COONa 、6mL 冰乙酸并加水稀释到 1000mL 配制而成), 在电炉上煮沸 4~5min, 冷却至室温, 加入二甲酚橙指示剂 4~5 滴, 用 0.01mol/L 的乙酸锌滴定到出现橙红色 (或紫红色)。加入浓度为 100g/L 的 KF 溶液 10mL, 煮沸 2~3min, 冷却至室温, 加入二甲酚橙指示剂 2 滴, 用 0.01mol/L 的乙酸锌滴定到终点出现橙红色 (或紫红色)。标准乙酸锌对 Al_2O_3 标准工作溶液的滴定度计算式为

$$T(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{10\rho}{V_1} \quad (16-12)$$

式中 ρ —— Al_2O_3 标准工作溶液的浓度, mg/mL;

V_1 ——标定时消耗的乙酸锌溶液体积, mL。

(2) 样品分析步骤。用移液管吸取试液 D 50mL 于 250mL 的烧杯中, 加水稀释到 100mL, 其余操作步骤与 Al_2O_3 标准工作溶液的标定步骤一致。结果计算式为

$$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{0.5T(\text{Al}_2\text{O}_3)V_2}{100m} \times 100 - 0.638\omega(\text{TiO}_2) \quad (16-13)$$

式中 $T_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ——乙酸锌对 Al_2O_3 标准工作溶液的滴定度, mg/mL;

V_2 ——试液所消耗的乙酸锌溶液体积, mL;

m ——灰样质量, g。

三、置换滴定法说明及分析条件控制

由于铝盐在微酸性的环境中容易水解, 同时也没有一种直接与 Al^{3+} 络合颜色变化敏锐的指示剂, 所以一般不采用直接滴定法, 而是采用回滴法和氟化物置换滴定法。回滴法是在微酸性的环境中, 加入过量的 EDTA 标准溶液, 加热使 Al^{3+} 与 EDTA 络合, 加入缓冲溶液调节 pH 值, 使 Al^{3+} 与 EDTA 定量络合, 然后选用某一种金属离子的标准溶液及其合适的指示剂进行回滴来确定灰中 Al_2O_3 的含量。例如以二甲酚橙为指示剂, 以锌盐回滴。氟化物置换滴定法是先使 Al^{3+} 与 EDTA 络合, 但加入氟化物后, Al^{3+} 与 F^- 生成更加稳定的 AlF_6^{3-} 络离子, 原来与 Al^{3+} 络合的 EDTA 被置换出来, 再用锌盐回滴置换出来的 EDTA, 以测定灰中 Al_2O_3 的含量。由于灰样分解后形成的试液含有铜、锌等元素的离子, 如果采用回滴法将使测定结果偏高, 所以灰中 Al_2O_3 含量测定方法宜采用氟化物置换滴定法。但是 F^- 也会与钛、铈、锡、钍等元素形成稳定的氟化物络合物, 对结果造成影响, 而由于铈、锡、钍等元素在灰中含量极低, 可忽略不计, 所以只需校正钍元素即可。

酸度对铝与 EDTA 络合反应影响较大, 当溶液的酸度下降时, Y^{4-} 浓度增大, 络合反应增强, 反之, 当溶液的酸度上升时, Y^{4-} 浓度减小, 络合反应减弱。但是当溶液的酸度太低时, 铝容易水解生成 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等, 使铝离子的浓度降低, 络合反应减弱。此外, Al^{3+} 在酸性环境中生成 AlHY 酸式络合物, 而在碱性环境中生成 $\text{Al}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ 碱式络合物, 均对络合反应起增强作用。酸性反应和水解反应均会影响与 EDTA 完全络合, 因此必须控制溶液的酸度。根据计算, 当溶液的 pH 值在 3~4 时, 络合反应最强, 在实际操作中, 需要加入过量的 EDTA, 因此应将 pH 值控制在 5.9, 并加入缓冲溶液严格控制酸度。

EDTA 的用量和反应时间的控制也很重要, 根据有关文献, 为了使 EDTA 与 Al^{3+} 完全络合, EDTA 的摩尔数应该是 Al^{3+} 摩尔数的 1.4 倍。 Al^{3+} 与 EDTA 形成无色络合物, 在室温下进行很慢, 只有在过量的 EDTA 和沸腾的情况下才会完全络合。试验证明, 加入过量的 EDTA 后煮沸不得少于 3min, 否则络合不完全而易使测定结果偏低; Al^{3+} 与 F^- 的络合反应也需在煮沸的条件下进行, 但煮沸时间长短对结果影响不大。

用乙酸锌回滴过剩的 EDTA 时, 必须将溶液降到室温。乙酸锌与指示剂二甲酚橙也能发生络合反应, 而且其稳定程度比 EDTA-铝络合物的稳定程度高, 但乙酸锌与指示剂二甲酚橙的络合反应在室温下反应缓慢, 因此在加入指示剂之前, 需将溶液降到室温, 以免在较高的温度下, 二甲酚橙从 EDTA-铝络合物中夺取 Al^{3+} 生成红色的二甲酚橙-铝络合物, 而不易判断滴定终点。

KF 加入后, 铝与钍均与 F^- 络合, 从而置换出 EDTA, 因此, 必须加足够的 KF 将 EDTA-铝络合物中的 EDTA 全部置换出来。试验证明, 浓度为 100g/L 的 KF 加入 5~20mL 均可, 最终选择 10mL。

第五节 煤灰中 CaO 含量测定

一、EDTA 容量法

1. 测定原理

试液中加入 KF、三乙醇胺掩蔽硅、铝、钛、锰等离子，在 pH 值大于或等于 12.5 的条件下以钙黄绿素-百里酚酞为指示剂，以 EDTA 标准溶液滴定。在 pH 值大于或等于 12 时，镁已生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，仅有钙与 EDTA，从而避免了镁的干扰，反应式如下：



根据消耗的 EDTA 标准溶液计算 CaO 含量。

2. 分析步骤

用移液管移取试液 B 10mL 于 300mL 的烧杯中，加入 20.0g/L 的 KF 5mL，摇匀并放置 2min 以上，加水稀释到 100mL。加入 5mL 浓度 1:2 的三乙醇胺。摇匀后加入少许钙黄绿素-百里酚酞指示剂，在搅拌下，加入 200.0g/L 的 KOH 至出现绿色荧光。继续加入 KOH 至 pH 值达到 13 以上（用 pH 计检测），用 0.015mol/L 的标准 EDTA 溶液滴定到绿色荧光消失出现红色时为终点。用空白液 B_1 做空白试验，试验步骤与样品的分析步骤一致。标准 EDTA 溶液标定见 FeO_3 含量测定部分。结果计算式为

$$\omega(CaO) = \frac{25T_{CaO}(V_1 - V_0)}{1000m} \times 100 \quad (16-14)$$

式中 T_{CaO} ——每 1mL EDTA 标准溶液相当于 CaO 的质量，mg [见式 (16-9)]；

V_1 ——滴定钙消耗的标准 EDTA 溶液体积，mL；

V_0 ——空白试验消耗的标准 EDTA 溶液体积，mL；

25——全部试液与分取试液的体积比；

m ——灰样的质量，g。

3. 络合滴定过程干扰因素的消除方法

试液 B 中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 及少量的 Mn^{2+} 均与 EDTA 发生络合反应，干扰 Ca^{2+} 的测定，因此，需加入掩蔽剂将干扰元素掩蔽起来，避免干扰元素与 EDTA 发生络合反应。掩蔽剂对干扰元素的掩蔽方式包括络合掩蔽法、沉淀掩蔽法和氧化还原掩蔽法。络合掩蔽法是通过加入络合试剂、掩蔽剂与干扰元素生成更加稳定的络合物，常用的掩蔽剂有三乙醇胺、氟化钾、NaF 等；沉淀掩蔽法是通过将干扰元素沉淀出来达到掩蔽作用；氧化还原掩蔽法是将干扰元素氧化还原成其他价位的离子，使干扰元素与 EDTA 络合的稳定性大大降低。加入 KF、三乙醇胺在碱性环境下掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 采用的是络合掩蔽法。三乙醇胺 (TEA) 又名三乙醇胺或三羟乙基胺，为黏稠状无色液体，不纯的试剂由于含有重金属而带黄色，分子式为 $(CH_2CH_2OH)_3N$ ，通常配制成 1:2 或 1:4 的水溶液。使用三乙醇胺时，应在酸性溶液中加入，然后调节到碱性，如

果原溶液为碱性,则先将溶液酸化后再加入,否则这些金属易生成氢氧化物沉淀。此时在溶液中加入 5mL 浓度为 1:2 的三乙醇胺能够将这些金属离子完全掩蔽。

络合滴定法测定钙元素指示剂常用的有钙黄绿素、铬蓝黑 R、钙指示剂等。灰成分分析中采用钙黄绿素,钙黄绿素是一种常用的荧光黄指示剂,溶于水,溶液为黄色而有绿色荧光。钙黄绿素本身为橘红色,但与 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子络合时,产生黄绿色荧光,对钙特别敏感,能检出微量的钙,而且在终点时颜色变化很敏锐,所以是一种很好的指示剂。由于钙黄绿素本身含有微量的荧光黄,因此在终点时会残留微弱的荧光,为了消除荧光,加入少量的百里酚酞或酚酞,利用百里酚酞或酚酞的紫红色遮掩荧光,使终点更明显。

将溶液的 pH 值调节到大于或等于 12.5,使镁生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀从而消除镁的影响。调节酸碱度采用 KOH 而不用 NaOH,原因是钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂与钠络合产生微弱的荧光,当有大量钠存在时使滴定无终点,而混合指示剂与钾络合也产生荧光,但极弱,对终点影响不明显。

二、EGTA 容量法(半微量法)

1. 测定原理

在不分离 SiO_2 的情况下适当稀释溶液,用三乙醇胺掩蔽硅、铁、铝、镁对测定的干扰,同时,利用 EGTA(化学名为乙二醇二乙醚二胺四乙酸,常用 H_2X^{2-} 表示)对钙的络合能力强于对镁的络合能力的特点,在 pH 值大于或等于 12.5 的条件下,以钙黄绿素为指示剂,用 EGTA 滴定钙,反应式如下:



2. 分析步骤

(1) EGTA 标准溶液的标定。准确吸取浓度为 0.5mg/mL 的 CaO 标准溶液 10mL 于 200mL 烧杯中,加水 75mL,另加入 1:4 三乙醇胺 5mL、浓度为 250mg/mL 的 KOH 10mL、钙黄绿素-百里酚酞指示剂少许,每加一种试剂均应搅拌均匀。之后以黑色板为背景,用 EGTA 标准溶液滴定到绿色荧光消失即为终点,同时做空白试验(不加 CaO 标准溶液,其他步骤相同)。EGTA 标准溶液对氧化钙标准溶液的滴定度计算式为

$$T(\text{CaO}) = \frac{10C}{V_1 - V_2} \quad (16-15)$$

式中 C ——CaO 标准溶液质量浓度,mg/mL;

V_1 ——标定时消耗的 EGTA 标准溶液体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗的 EGTA 标准溶液体积, mL。

(2) 样品分析步骤。分别吸取试液 D 和空白试液 D_1 各 25mL 于 200mL 烧杯中,加水 50mL,另加入 1:4 三乙醇胺 5mL、浓度为 250mg/mL 的 KOH 10mL、钙黄绿素-百里酚酞指示剂少许,每加一种试剂均应搅拌均匀。之后以黑色板为背景,用 EGTA 标准溶液滴定到绿色荧光消失即为终点,结果计算式为

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{T(\text{CaO})(V_3 - V_4)}{m} \quad (16-16)$$

式中 $T(\text{CaO})$ ——EGTA 标准溶液对 CaO 标准溶液的滴定度, mg/mL ;

V_3 ——试液消耗的 EGTA 标准溶液体积, mL ;

V_4 ——空白试液消耗的 EGTA 标准溶液体积, mL ;

m ——灰样质量, g 。

3. EGTA 络合滴定法的优点及分析条件的控制

EGTA 与大多数的金属离子生成的络合物稳定性比相应的 EDTA 的络合物稳定性差, 但与碱土金属的络合效应比较特殊, 例如 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 与 EGTA 的络合物稳定性强于相应的 EDTA 的络合物, 但是 Mg^{2+} 与 EGTA 的络合能力弱于 EDTA。因此, 可利用 EGTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 络合能力相差较大的特性, 在 Mg^{2+} 存在时, 用 EGTA 滴定 Ca^{2+} 优于 EDTA。此外, 在 pH 值大于或等于 12.5 的条件下, 采用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时, 如果 Mg^{2+} 的含量较低, 则通过生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀来消除 Mg^{2+} 的影响。但如果 Mg^{2+} 的含量很高, 生成大量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀容易吸附 Ca^{2+} 造成测定结果偏低, 同时大量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀还容易吸附指示剂造成终点不明显。因此, 在要求精度较高时, 一般采用 EGTA 滴定 Ca^{2+} 。

三乙醇胺与铁、铝、钛、锰的络合能力强, 从而起掩蔽作用, 消除这些元素对钙的影响。由于采用半微量, 取样量较少, 溶液中这些元素的含量也不高, 因此只要加入 $5\text{mL } 1:4$ 的三乙醇胺即可。

硅元素干扰主要通过调整溶液的 pH 值大于或等于 12.5, 以及稀释溶液, 使硅不析出, 否则, 析出的硅对钙有吸附作用, 使结果偏低, 一般将溶液稀释到 $90\sim 100\text{mL}$ 。

第六节 煤灰中 MgO 含量测定

一、EDTA 容量法 (常量法)

1. 测定原理

在试液 B 中加入 KF 、三乙醇胺、铜试剂 (二乙基胺二硫代甲酸钠) 掩蔽硅、铝、钛、铁及微量锰、铅等离子, 加入 NaOH 及 pH 值等于 10 的氨性缓冲溶液调节 pH 值大于或等于 10, 以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂, 以 EDTA 滴定钙、镁含量。根据扣除滴定钙消耗的那部分 EDTA 后的 EDTA 标准溶液量, 就可以计算出 MgO 含量。反应式如下:



2. 分析步骤

用移液管吸取试液 B 10mL 于 300mL 的烧杯中, 加入 5mL 浓度为 20.0g/L 的 KF , 摇匀后放置 2min , 加入水稀释到 100mL 。加入 $1:2$ 三乙醇胺 5mL , 摇匀后, 用 $1:1$ 氨水将溶液的 pH 值调节到 10, 加入 3 滴浓度为 50.0g/L 的铜试剂, 摇匀后, 加入少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂, 以 0.015mol/L 的标准 EDTA 滴定到溶液呈纯蓝色。结果计

算式为

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{25T_{\text{MgO}}(V_2 - V_1)}{1000m} \times 100 \quad (16-17)$$

式中 T_{MgO} ——每 1mLEDTA 标准溶液相当于 MgO 的质量, mg [见式 (16-9)];

V_2 ——滴定 MgO 时消耗的标准 EDTA 溶液体积, mL;

V_1 ——滴定 CaO 时消耗的标准 EDTA 溶液体积, mL;

25——全部试液与分取试液的体积比。

3. 分析过程干扰因素的消除

该方法是采用差减法测定 MgO 的含量, 以上的分析步骤是测定钙、镁的总含量, 减去滴定钙时消耗的 EDTA 标准溶液的量即为 MgO 的含量。EDTA 与钙、镁的络合稳定性常数不大, 提高 pH 值有利于提高稳定性, 溶液 pH 值调节非常重要。若 pH 值小于 9.5, 则络合不完全; 若 pH 值大于 11.0, 则容易生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 使测定值偏低。

KF、三乙醇胺以络合掩蔽法联合掩蔽铁、铝、钛的干扰, 铜试剂与 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 生成沉淀而不被 EDTA 络合, 同时还可以消除 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等对酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂的氧化或封闭作用, 使终点判断清晰。

二、EDTA 容量法 (半微量法)

1. 测定原理

在适当稀释的溶液中, 以三乙醇胺、酒石酸钾钠掩蔽铁、铝、钛、锰等离子, 以 EGTA 掩蔽 Ca^{2+} , 用氨水调节溶液的 pH 值大于或等于 10, 以酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定, 反应式如下:



2. 分析步骤

(1) EDTA 标准溶液滴定。准确吸取 0.5mg/mL 的 MgO 标准溶液 10mL, 置于 200mL 的烧杯中, 加入 1mol/L 的盐酸 20mL, 加水 50mL, 再加入 50g/L 的酒石酸钾钠 5mL、1:4 三乙醇胺 5mL、1:1 氨水 15mL, 每加入一种溶液必须搅匀。加入酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂数滴, 立即用 EDTA 标准溶液滴定, 接近终点时应缓慢滴定, 终点时呈纯蓝色, 同时做空白试验。EDTA 标准溶液对 MgO 的滴定度计算式为

$$T(\text{MgO}) = \frac{10C}{V_1 - V_2} \quad (16-18)$$

式中 C ——MgO 标准溶液质量浓度, mg/mL;

V_1 ——标定时消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL;

V_2 ——空白试验时消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL。

(2) 样品分析。分别吸取试液 D 和空白试液 D_1 各 25mL 于 200mL 烧杯中, 加水 50mL, 再加入 50g/L 的酒石酸钾钠 5mL、1:4 三乙醇胺 5mL、1:1 氨水 15mL, 加入相应滴定钙时消耗的 EGTA 的量, 然后过量 0.1~0.2mL, 每加入一种溶液必须搅匀。加入酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 指示剂数滴, 立即用 EDTA 标准溶液滴定, 接近终点时应缓慢滴

定, 终点时呈纯蓝色, 结果计算式为

$$\omega(\text{MgO}) = \frac{T(\text{MgO})(V_3 - V_4)}{m} \quad (16-19)$$

式中 $T(\text{MgO})$ ——EDTA 标准溶液对 MgO 标准溶液的滴定度, mg/mL ;

V_3 ——试液消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL ;

V_4 ——空白试液消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL ;

m ——灰样质量, g 。

3. 分析过程干扰因素的消除

由于 EGTA 与钙和镁的络合能力存在差异, 所以在测定 MgO 含量时, 利用 EGTA 来掩蔽钙离子, 这样测定镁的精确度高于差减法。但是 EGTA 的加入量也需要严格控制。虽然镁与 EGTA 的络合能力弱于与 EDTA 的络合能力, 但如果加入过量的 EGTA, 由于部分镁与 EGTA 的络合, 会造成结果偏低。通过回收试验证明, 当 EGTA 过量 $0.1 \sim 0.5 \text{ mL}$ 时, 既能保证钙与 EGTA 完全络合, 又对镁的检测结果没影响。

测定镁的 pH 值控制在 10, 正好是硅胶析出的危险区。如果滴定前硅胶析出, 则硅胶包藏或吸收镁, 会使结果不准。硅胶析出与它在溶液中的浓度有关, 如果滴定液的体积小于 50 mL , 在未完成滴定前常有硅胶析出, 当滴定液的体积大于 90 mL 时, 一般硅胶不易析出。溶液的 pH 值调节采用氨水, 此时, 加入的 $1:1$ 氨水 15 mL , 部分氨水与溶液中盐酸生成 NH_4Cl , 与氨水组成 pH 值等于 10 的缓冲体系, 因此, 不必采用缓冲溶液, 而且试验证明, 加氨水比加缓冲溶液的终点要敏锐一点。同理, pH 值调节也不宜采用中和手段, 因为硅胶容易在中性溶液中析出。溶液氨化后应立即滴定, 防止硅胶慢慢析出对镁产生干扰。

Cu 、 Zn 、 Pb 、 Co 等有色金属离子在灰中的含量一般极低, 但其含量如果达到千分之几, 如不加以掩蔽的话也将干扰镁的测定。在 pH 值等于 10 时, Cu 、 Zn 、 Pb 均与 EDTA 发生络合反应, 从而使结果偏高, 而 Co 则封闭指示剂使滴定无法进行。氰化钾可掩蔽 Cu 、 Zn 、 Co , 而铜试剂和硫化钠可掩蔽 Pb 。当发现有这些干扰元素时, 应采用相应的掩蔽剂消除干扰。

第七节 煤灰中 TiO_2 含量测定

一、过氧化氢分光光度法

1. 测定原理

在滤液 F 中, 在硫酸介质下以磷酸掩蔽铁离子, Ti^{4+} 与过氧化氢形成钛酸黄色络合物, 用 3 cm 厚的比色皿, 以空白溶液为参比, 在 430 nm 的波长下测定吸光度, 根据消光值计算 TiO_2 含量。反应式为



2. 分析步骤

(1) 工作曲线绘制。用移液管准确吸取 0.1mg/mL TiO₂ 标准溶液 0、2、4、6、8mL，分别注入 50mL 的容量瓶中，加水至 40mL，加入 1:1 的磷酸 2mL，加入 1:1 的硫酸 5mL，若出现浑浊，则在水浴上加热至澄清，冷却，再加入 3% 过氧化氢 3mL，稀释到刻度摇匀。放置 30min 后，用 3cm 的比色皿于波长 430nm 测定消光度，以 TiO₂ 质量 (mg) 为横坐标，以消光度为纵坐标绘制工作曲线。

(2) 试样测定。分别吸取 F 试液和 F₁ 试液各 10mL，分别注入 50mL 的容量瓶中，其他步骤同上，分别测定灰样试液和空白试液的消光度，将测定的灰样试液消光度扣除空白试液的消光度，在工作曲线查出 TiO₂ 的质量，结果计算式为

$$\omega(\text{TiO}_2) = \frac{2.5m(\text{TiO}_2)}{m} \quad (16-20)$$

式中 $m(\text{TiO}_2)$ ——从工作曲线查出 TiO₂ 的质量，mg；

2.5 ——全部试液与分取试液的体积比；

m ——灰样的质量，g。

3. 分析条件控制

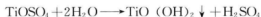
Ti⁴⁺ 离子容易水解，即使在强酸介质中，也发生水解生成钛氧基离子，反应式如下：



在硫酸溶液中，TiO²⁺ 与过氧化氢生成黄色络合物，反应式为



由于 Ti⁴⁺ 离子容易水解，只有在强酸溶液中才稳定，而在盐酸介质中，[Ti(H₂O)₆]²⁺ 络合物的颜色比在硫酸中稍强一些。但当盐酸的浓度达到 2mol/L 时，则以阴离子 TiCl₆²⁻ 状态存在，与过氧化氢反应也能生成黄色络合阴离子，但颜色较浅，并容易褪色。因此，测定一般在硫酸介质中进行，这是因为 SO₄²⁻ 与 TiO²⁺ 形成络合离子 [TiO(SO₄)₂]²⁻，对防止 TiO²⁺ 水解有利。溶液中硫酸浓度控制很重要，一般以 5%~10% 为宜，当酸度较小时，TiO²⁺ 水解生成难溶的偏钛酸，反应式如下：



该反应会影响到与过氧化氢的络合反应，使测定值偏低。但当硫酸的浓度大于 6mol/L 时，又会使过氧化氢分解，降低颜色强度。由于试液 E 中含有盐酸，进行比色测定时，应将盐酸的浓度控制在 2mol/L 以下。

由于络合物 [Ti(H₂O)₆]²⁺ 很不稳定，离解系数为 10⁻⁴，如果过氧化氢的量不足，由于过氧化氢的分解而降低浓度，则使络合物离解而使颜色变浅。但过氧化氢的量过多，会分解放出氧气，产生的小气泡会附在比色皿上，妨碍比色的测定。因此，通常在 50mL 溶液中有 3% 过氧化氢 2~3mL 即可。

Fe³⁺ 在盐酸形成 [FeCl₄]⁻ 络合物呈黄色，影响钛的黄色，可加入适量磷酸，形成无色的 [Fe(HPO₄)₂]⁻ 络合物。磷酸与 TiO²⁺ 会形成 Ti(HPO₄)₂ 沉淀，所以应准确控制磷酸加入量，过多会使消光度降低，过低不能完全消除盐酸和铁的影响。黄色的络合物 [Ti(H₂O)₆]²⁺ 在波长 420nm 处灵敏度最高，增大波长灵敏度降低，但磷酸铁络合物也急

剧下降。因此,既考虑钛的灵敏度又消除 Fe^{3+} 的影响,选择波长 430nm。

二、二安替吡啉甲烷 (DAPM) 分光光度法

1. 测定原理

灰样经过 NaOH 熔融后,制成 0.5~1.0mol/L 的盐酸溶液,并向其中加入抗坏血酸,消除铁离子的干扰,然后加入 DAPM 显色剂,使 Ti^{4+} 形成黄色络合物。用 2cm 厚的比色皿以空白溶液为参比,在 450nm 的波长下测定吸光度,根据消光值计算 TiO_2 含量。反应式为



2. 分析步骤

(1) 工作曲线的绘制。用 10mL 的移液管取 0.05mg/mL 的 TiO_2 标准溶液 0、2、4、6、8mL 于 50mL 的容量瓶,用水稀释到 10mL,加入 1:1 的盐酸 2mL 和 1% 的抗坏血酸 1mL,放置 2min 后,加入浓度为 20.0g/L 的 DAPM 10mL,用水稀释到刻度摇匀。放置 40min 后,在分光光度计上用 2cm 的比色皿以空白溶液为参比,于波长 450nm 处测定消光度,以 TiO_2 的质量为横坐标,消光度为纵坐标绘制工作曲线。

(2) 试样测定。准确加入试液 D 和空白试液 D_1 各 10mL 注入 50mL 的容量瓶中,加入 1% 的抗坏血酸 1mL,放置 2min 后,加入浓度为 20.0g/L 的 DAPM 10mL,用水稀释到刻度摇匀。放置 40min 后,在分光光度计上用 2cm 的比色皿以空白溶液为参比,于波长 450nm 处测定消光度,将测定的试液 D 的消光度扣除空白试液 D_1 的消光度,查工作曲线得出 TiO_2 的质量,结果计算式为

$$\omega(\text{TiO}_2) = \frac{2.5m(\text{TiO}_2)}{m} \quad (16-21)$$

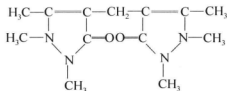
式中 $m(\text{TiO}_2)$ ——从工作曲线查出 TiO_2 的质量, mg;

2.5——全部试液与分取试液的体积比;

m ——灰样的质量, g。

3. 分析条件的选择

DAPM 是安替吡啉的衍生物,其分子式如下:



DAPM 与钛形成黄色的络合物 $[\text{Ti}(\text{DAPM})]^{4+}$, 最大吸收峰的波长为 390nm, 其摩尔吸光系数比 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ 的黄色络合物的摩尔吸光系数高 25 倍, 因此灵敏度很高。

试液酸度是影响测定结果的重要因素, 如果酸度太低, 一方面容易引起 Ti^{4+} 的水解, 另一方面 Fe^{3+} 能够与 DAPM 形成红色的络合物, 从而使结果显著偏高。另外, 采用抗坏血酸还原 Fe^{3+} 时, Ti^{4+} 与抗坏血酸形成黄色的络合物, 在酸度低时不易破坏, 造成测定结果偏低。试验证明, 当溶液酸度为 0.5~1mol/L 时较为合适。

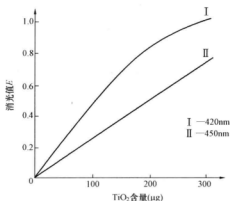


图 16-2 DAPM 分光光度法在不同波长下的标准曲线

不同波长下的标准曲线。

DAPM 的加入量通过试验证明, 200 μg 的 TiO_2 需要 2% 的 DAPM 溶液 8mL 以上才能完全显色, 而 300 μg 的 TiO_2 需要 2% 的 DAPM 溶液 10mL 以上才能完全显色。DAPM 溶液用量增加, 可加速显色。但不影响消光值。

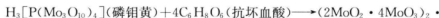
采用标准 TiO_2 溶液绘制工作曲线时, 采用的波长为 450nm。这是因为在使用 72 型分光光度计时, 虽然在波长为 420nm 时的灵敏度较高, 但是当 TiO_2 的含量超过 150 μg 时, 曲线斜率会改变, 且不成线性关系。而采用波长为 450nm 时, 虽然灵敏度降低, 但曲线线性关系好, 图 16-2 所示为

第八节 煤灰中 P_2O_5 含量测定

一、磷钼蓝分光光度法 (方法一)

1. 测定原理

以硫酸-氢氟酸溶法脱除 SiO_2 后的溶液驱除盐酸, 调节溶液到微酸性, 加入酸性钼酸铵显剂使生成磷钼黄, 用抗坏血酸将磷钼黄还原为磷钼蓝, 用 2cm 的比色皿以标准空白试液为参比, 在波长 650nm 下进行比色, 根据预先绘制标准曲线获得灰中 P_2O_5 含量, 反应式如下:



2. 分析步骤

标准工作曲线的绘制。准确吸取 P_2O_5 标准溶液 (由磷酸二氢钾配制) 0、1、2、3mL 于 50mL 的容量瓶, 加入试剂溶液 (由钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾混合而成) 5mL, 放置 1~2min 后, 用水稀释到刻度摇匀。在 20~30 $^\circ\text{C}$ 下放置 1h, 用 1~3cm 的比色皿在波长 650nm 处测定吸光度, 以 P_2O_5 的质量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线。

用硫酸-氢氟酸溶解灰样, 准确吸取试液 A 和试液 A_1 各 10mL, 加入 4mol/L 的硫酸 0.4mL, 加入试剂溶液 (由钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾混合而成) 5mL, 放置 1~2min 后, 用水稀释到刻度, 摇匀。在 20~30 $^\circ\text{C}$ 下放置 1h, 用 1~3cm 的比色皿在波长 650nm 处测定吸光度, 若测定的吸光度超过工作曲线范围, 则减少分取的溶液体积, 计算公式为

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{20m(\text{P}_2\text{O}_5)}{mV_2} \quad (16-22)$$

式中 $m(\text{P}_2\text{O}_5)$ ——从标准工作曲线上查出的 P_2O_5 质量, g;

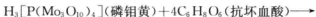
V_2 ——从灰样溶液总体积 (200mL) 中分取的溶液体积, mL;

m ——灰样质量, g。

二、磷钼蓝分光光度法 (方法二)

1. 测定原理

以氢氟酸-高氯酸溶法脱除 SiO_2 后的溶液驱除盐酸, 调节溶液到微酸性, 加入酸性钼酸铵显示剂使生成磷钼黄, 用抗坏血酸将磷钼黄还原为磷钼蓝, 用 2cm 的比色皿以标准空白试液为参比, 在波长 650nm 下进行比色, 根据预先绘制标准曲线获得灰中 P_2O_5 含量, 反应式如下:



2. 分析步骤

标准工作曲线的绘制。准确吸取 P_2O_5 标准溶液 (由磷酸二氢钾配制) 0、1、2、3mL 于 50mL 的容量瓶, 加入试剂溶液 (由钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾混合而成) 5mL, 放置 1~2min 后用水稀释到刻度摇匀。在 20~30℃ 下放置 1h, 用 1~3cm 的比色皿在波长 650nm 处测定吸光度, 以 P_2O_5 的质量为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准工作曲线。

采用高氯酸-氢氟酸溶解灰样, 取试液 C 和试液 C_1 各 10mL, 分别注入 50mL 的容量瓶, 加入试剂溶液 (由钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾混合而成) 5mL, 放置 1~2min 后用水稀释到刻度摇匀。在 20~30℃ 下放置 1h, 用 1~3cm 的比色皿在波长 650nm 处测定吸光度, 从标准工作曲线上查出 P_2O_5 的质量, 计算式为

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{10m(\text{P}_2\text{O}_5)}{mV_1} \quad (16-23)$$

式中 $m(\text{P}_2\text{O}_5)$ ——从标准工作曲线上查出的 P_2O_5 质量, g;

V_1 ——从灰样溶液总体积 (100 mL) 中分取的溶液体积, mL;

m ——灰样质量, g。

三、分析条件选择

方法一和方法二的差别是熔融灰样的方法不同。灰中 P_2O_5 含量一般较低, 常采用比色法测定。在脱除 SiO_2 之后, 酸性环境下, 磷酸与钼酸生成磷钼杂多酸, 还原后形成可溶的蓝色络合物磷钼蓝, 才能进行比色。常用的还原剂有抗坏血酸、硫酸胍、二氯化锡、硫酸亚铁等, 在该方法中采用的还原剂为抗坏血酸。

显色的酸度需要严格控制。酸度过低, 钼酸本身被还原; 酸度过高, 磷钼蓝会被分解破坏。酸度控制在 0.3~0.7 范围内, 当酸度大于 0.8mol/L 时磷钼蓝大部分分解, 当酸度大于 1.2mol/L 时, 磷钼蓝不能生成。

钼酸铵的加入量力求准确,太少时发色慢,过多可能有部分游离的钼酸被还原,造成结果偏高。硅酸、砷酸与钼酸也能够形成蓝色的杂多酸干扰测定。因此,在测定 P_2O_5 前,必须先脱除 SiO_2 。由于灰中的砷酸含量很低,因此不予考虑。

第九节 煤灰中 SO_3 含量测定

一、硫酸钡 ($BaSO_4$) 质量法

1. 测定原理

灰中的硫元素以硫酸盐的形式存在,用盐酸萃取其中的硫元素,使之变成可溶于水的硫酸盐,将滤液过滤后,滤液用 NH_4OH 中和并将铁沉淀出来,过滤后的溶液加入 $BaCl_2$,生成 $BaSO_4$ 沉淀后用质量测定灰中 SO_3 含量。

2. 分析步骤

称取灰样 0.2~0.5g 置于 250mL 烧杯中,加入 1:3 的盐酸 50mL,盖上表面皿,加热微沸 20min 取下,趁热加入甲基橙指示 2 滴,滴加 1:1 氨水中和至颜色刚变,再过量滴 3~6 滴。待 $Fe(OH)_3$ 沉淀下降,用中速定量滤纸过滤于 300mL 烧杯中,用近沸的水洗涤沉淀 10~12 次,向滤液中滴加 1:1 盐酸至溶液刚变色,再过量 2mL,用水将溶液稀释到 250mL。将溶液加热至沸,在不断搅拌的情况下滴加 100g/L 的 $BaCl_2$ 溶液 10mL,在电热板上微沸 5min 并保温 2h,使溶液最终体积为 150mL 左右。用慢速滤纸过滤,用热水洗至无 Cl^- 为止 (用 $AgNO_3$ 检验)。将滤纸与沉淀一起置于已恒重的瓷坩埚,先在低温下灰化滤纸,然后在 800~850℃ 的高温炉中灼烧 40min,取出稍冷却,放入干燥器中冷却至室温并称量。每配制一种药剂或更换一种药剂都必须做空白试验,空白试验的试验步骤与上述步骤一致,只是不加入灰样而已,结果计算式为

$$\omega(SO_3) = \frac{34.3(m_1 - m_2)}{m} \quad (16-24)$$

式中 m_1 —— $BaSO_4$ 的质量, g;

m_2 ——空白试验 $BaSO_4$ 的质量, g;

m ——灰样的质量, g;

34.3—— $BaSO_4$ 换算为 SO_3 的系数。

3. 分析过程注意事项

该方法采用沉淀法测定灰中 $BaSO_4$ 的含量,溶液酸度控制对测定结果的影响较大,一般要将酸度控制在 0.05~0.1mol/L。因为酸度增大时,能促使生成酸式盐而使沉淀的溶解度增大,使测定结果偏低,反应式如下:



进行沉淀时,应在不断搅拌中慢慢加入 $BaCl_2$ 溶液,否则容易发生局部饱和,生成大量的晶核,结果生成大量颗粒小、纯度低的沉淀。 $BaCl_2$ 的加入量不能太多,只能过量 20%~30%,否则会产生盐效应,使沉淀的溶解度增大。沉淀一般在热的溶液中进行。沉淀的溶解度随着温度的升高而增大,应降低溶液的相对饱和度以便形成大颗粒的沉淀,同

时应减少杂质的吸附量以获得纯净的沉淀。此外,温度提高也能够增加构晶离子的扩散速度,加快晶体的成长,以获得大颗粒的沉淀。

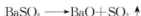
沉淀析出后,需要一个陈化放置过程,这是因为小颗粒的沉淀相对于大颗粒的沉淀来说溶解度大,因此,当溶液中大小颗粒的沉淀同时存在时,溶液的浓度相对于大颗粒来说已经饱和,而小颗粒尚未饱和,结果小颗粒的沉淀逐渐溶解,使溶液相对于大颗粒过饱和,溶液中的离子形成大晶体析出。此时,溶液对于小颗粒的沉淀又变为不饱和,小晶体就要继续溶解,这样下去,就可以使小颗粒全部转化为大颗粒沉淀。此外,由于大颗粒的沉淀相对表面积较小,因此吸收的杂质相对较少。

如果溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 存在较多,容易生成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 高温灼烧时,会生成 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 , 造成结果偏低。此时,沉淀的颜色也不是纯白色而是黄棕色。

滤纸需要在低温下碳化,使滤纸中的碳完全烧尽,否则,碳容易将 BaSO_4 还原为 BaS 使测定结果偏低,反应式如下:



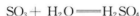
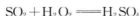
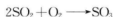
灼烧沉淀的温度应控制在 $800\sim 850^\circ\text{C}$, 超过 1000°C 会容易引起 BaSO_4 分解,反应式如下:



二、高温燃烧中和法

1. 测定原理

灰中的硫酸盐在 1300°C 和催化剂活性炭的作用下,发生分解生成 SO_2 和少量的 SO_3 , 用过氧化氢溶液吸收,生成硫酸溶液,以甲基红-溴甲酚绿为指示剂,用标准 NaOH 溶液滴定,根据消耗的标准 NaOH 溶液体积计算灰中 SO_3 含量,反应式如下:



2. 分析步骤

(1) NaOH 标准溶液的标定。称取已在 120°C 预先干燥 1h 的苯二甲酸氢钾的基准试剂 0.10g 于 300mL 的烧杯中,加入已煮沸 5min、中和并冷却的蒸馏水 150mL,加入 2~3 滴酚酞指示剂,用 0.025mL 的 NaOH 标准溶液滴定到出现微红色。 NaOH 标准溶液对 SO_3 的滴定度计算式为

$$T(\text{SO}_3) = \frac{0.040\ 03 \times 1000m}{0.204\ 2V_1} \quad (16-25)$$

式中 m ——苯二甲酸氢钾的质量, g;

V_1 ——消耗的 NaOH 标准溶液体积, mL;

0.204 2——苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mmol;

0.040 03—— SO_3 的摩尔质量, g/mmol。

(2) 分析步骤。按图 16-3 所示装好设备, 通电将炉温升高到 $1300^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$, 往定硫吸收器及锥形瓶中注入 10% 过氧化氢溶液, 过氧化氢溶液中含有甲基红-溴甲酚绿混合指示剂。开动抽气泵, 将流速调节到 500 mL/min, 用 0.025 mol/L 的标准 NaOH 将过氧化氢溶液调节为亮绿色, 在玻璃三通活塞的侧管注入 3 mL 蒸馏水。称取灰样 0.1 g 于燃烧舟中, 再加 0.1 g 活性炭并混匀, 放入燃烧管, 塞上带有镍铬推杆和 T 形玻璃管的塞子, 用推杆将样品立即推入高温的恒温带后将推杆退回。样品燃烧 10 min 后, 用 0.025 mol/L 的标准 NaOH 溶液滴定至定硫吸收器中的过氧化氢溶液由红变绿, 拧动玻璃三通活塞, 使侧管的水被冲入定硫吸收器中, 以冲洗存在于侧管的酸。此时, 过氧化氢溶液由绿变红, 继续滴定至溶液出现亮绿色时为终点。关上抽气泵, 取出燃烧舟, 接着放入第二个燃烧舟开始第二次试验, 结果计算式为

$$\omega(\text{SO}_3) = \frac{T(\text{SO}_3)V_2}{10m} \quad (16-26)$$

式中 $T(\text{SO}_3)$ ——NaOH 标准溶液对 SO_3 的滴定度, mg/mL;

V_2 ——滴定消耗的 NaOH 的体积, mL;

m ——灰样的质量, g。

3. 分析过程注意事项

灰样中的硫酸盐硫在高温和催化剂作用下分解生成 SO_2 和少量 SO_3 , 起催化作用的催化剂除了活性炭之外, 石英沙、 WO_3 、 V_2O_5 等均可作为催化剂。

由于采用中和法, 所以必须消除 CO_2 对测定的影响。首先, 在使用标准 NaOH 溶液

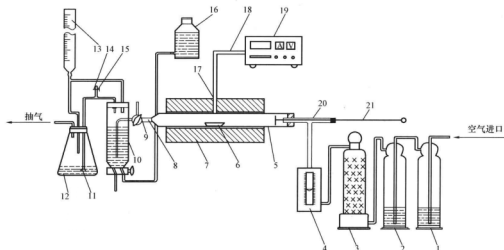


图 16-3 SO_3 燃烧中和法测定装置示意图

- 1—洗气瓶 (装 NaOH); 2—洗气瓶 (装浓硫酸); 3—干燥器 (装变色硅胶); 4—转子流量计; 5—燃烧管;
6—燃烧舟; 7—炉体; 8—硅橡胶管; 9—带侧管的三通活塞; 10—定硫吸收瓶; 11—气体过滤器; 12—锥形瓶;
13—滴定管; 14—玻璃三通; 15—夹子; 16—吸收液下口瓶; 17—热电偶套管; 18—热电偶; 19—控温器;
20—T 形玻璃管; 21—推杆

滴定的过程中,用于溶解苯二甲酸氢钾的蒸馏水必须经过煮沸和中和,将水中的 CO_2 清除。在样品的测定过程,用于助燃的空气也要通过碱液将 CO_2 吸收并干燥后才能通入燃烧管中。

燃烧管采用异径管,出气一端直径较细,目的是方便捕集气体,燃烧管的高温带要求达到 $80\sim 100\text{mm}$ 。试验证明样品在燃烧管中燃烧时间达到 5min ,灰中硫酸盐未能完全分解,而燃烧时间达到 10min ,灰中硫酸盐已完全分解,因此选择燃烧时间为 10min 。

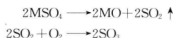
定硫吸收瓶采用细高试管而不用三角锥瓶,目的是增加气管插入吸收液的液柱深度,增加气体吸收效果。在定硫吸收瓶后加一个装吸收液的三角锥瓶的作用是将未被吸收的气体进一步吸收。

空气流量太大可能使硫的氧化物来不及吸收就被带走,而空气流量太小会使硫的氧化物不能全部被带入吸收瓶中。因此,选择为 $500\text{mL}/\text{min}$ 这个适中的流量。

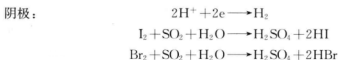
三、库仑法

1. 库仑滴定法测定原理

灰中的硫酸盐在 1150°C 和催化剂 WO_3 的作用下,发生分解生成 SO_2 和少量的 SO_3 , SO_2 和少量的 SO_3 气体被空气带入电解池中生成亚硫酸和少量硫酸,同时电解池自动电解碘化钾溶液生成碘来氧化滴定亚硫酸,根据电解碘化钾消耗的电量来计算灰中 SO_3 含量。反应式如下:



生成的 SO_2 被空气带入电解池中,与水化合生成亚硫酸和少量硫酸。以电解碘化钾-溴化钾溶液生成的碘和溴来氧化滴定亚硫酸的反应式如下:



2. 分析步骤

打开电源启动定硫仪,将炉温升到 1150°C 。开动抽气泵,将气流的速度调到 $1\text{L}/\text{min}$,检查气路的气密性。检查方法是关闭高温炉与电解池之间的活塞,如果气流的速度降低到 $500\text{mL}/\text{min}$ 则气路的气密性好。将 $250\sim 300\text{mL}$ 的电解液加到电解池中,开动搅拌器。用燃烧舟称取 50mg 灰样,表面覆盖一层薄薄的 WO_3 ,将燃烧舟放在石英托盘上,启动程序控制器,石英托盘自动进炉,库仑滴定开始,积分仪显示硫的测定值。灰中 SO_3 含量计算式为

$$\omega(\text{SO}_3) = \frac{m(\text{S})}{10m} \times 2.5 \quad (16-27)$$

式中 $m(\text{S})$ ——积分仪显示的硫测定值, mg ;

m ——水煤浆灰的质量, g ;

2.5——由硫换算成 SO_3 的因数。

3. 试验温度和催化剂的选择

煤灰中的硫元素以硫酸盐的形式存在,各种硫酸盐的分解温度不同,例如硫酸钙(CaSO_4)的分解温度为 900°C ,而 BaSO_4 的分解温度为 1500°C ,一般来说,灰中硫酸盐需要在 900°C 以上的温度才能分解。煤烧成灰之后,其中的碳酸盐已经全部分解,另外,灰样也不存在爆燃问题,所以定硫仪中的 600°C 预热带对灰样来说无实际意义。对硫酸盐来说,促进其分解的两个重要因素为高温和催化剂,在催化剂的作用下,灰中的硫酸盐在 1150°C 下能够完全分解。灰中的硫酸盐含量越高越难分解,因此,当灰中 SO_3 的含量超过 10% 时,为了保证硫酸盐完全分解,一方面要减少样品量(样品量控制在 $20\sim 30\text{mg}$),另一方面应适当延长在高温带的停留时间。

SO_3 、活性炭、 V_2O_5 、石英沙、 Al_2O_3 均可作为催化剂,相对来说 SO_3 和活性炭的催化作用好一些,因此,在实际应用中普遍采用 SO_3 、活性炭为主要催化剂。活性炭价格低廉,高温燃烧后没有残渣,是较好的选择。采用库仑法测定煤灰中 SO_3 含量,从烦琐的常规化学分析变为简易的仪器操作,可使测定速度大大提高,测定一个样品只需几分钟即可。

第十节 煤灰中 K_2O 和 Na_2O 含量测定

一、测定原理

火焰光度计使用火焰作为激发光源,其理论依据为原子发射光谱法,1935 年制成第一台火焰光谱光电直读光度计。该法系选择适当的方式将分析试样引入火焰中,依靠火焰($1800\sim 2500^\circ\text{C}$)的热效应和化学作用将试样蒸发、离子化、原子化和激发发光。根据特征谱线的发射强度 I 与样品中该元素浓度 C 之间的关系式 $I=abC$ (a 、 b 为常数),将未知试样待测元素分析谱线的发射强度与一系列已知浓度标准样的测量强度相比较,进行元素的火焰光谱定量分析,测定所用的装置为火焰光度计。该方法具有简单快速、取样量少的优点,主要用于碱金属及碱土金属的测定。

二、仪器的结构

火焰光度计包括燃烧系统、色散系统和检测系统等部件。燃烧系统由喷雾装置、燃烧灯、燃料气体和助燃气体的供应等部分组成。燃烧火焰通常使用空气作为助燃气,用煤气或液化石油气等作为燃料气组成的火焰,即空气-煤气或空气-液化石油气火焰气体。仪器分为火焰燃烧部分、光学部分、光电转换器及检测记录部分。光学部分包括透镜、单色器、光圈和快门,透镜使火焰中被测元素的谱线更集中地照射到单色器及光电转换器件上,以提高测定的灵敏度。单色器如果采用石英棱镜和狭缝选择谱线则称为火焰分光光度计;如果是采用滤光片,则称为火焰光度计,适合测定 K^+ 、 Na^+ 的浓度。

使用棱镜或光栅作为色散元件,测定原子或分子火焰发射光谱分析用的火焰光度计由雾化器、燃烧器、光学系统、检测器和记录器组成,从构造上可分为发光、分光和测光三部分。其工作过程是由雾化器对试样雾化后喷入火焰激发试样发光,经分光后由检

测器测量发射强度，发射强度与试样中待测元素的含量成正比。现代的仪器带有读数指示系统、记录器或数字显示装置，也可配置微型专用计算机。检测器中的光电转换部分就是将光能转换为电能的器件，过去使用的是硒光电池，后来采用硅光电池，现在改为光电管。光电管的使用增加了仪器的灵敏度，并在一定程度上克服了光电池的疲劳和衰老问题。光电池的构造简单、灵敏度高，产生的光电流可以直接用灵敏的检流计测量；光电管内阻很大，光电流可以经直流放大用精密的微安表测量。这样光度计就能够测量很弱的光，从某种意义上讲提高了仪器的精度。图 16-4 所示为 6400A 型火焰光度计示意图。

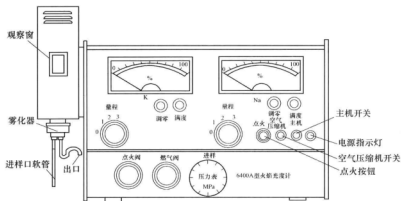


图 16-4 6400A 型火焰光度计示意图

三、分析步骤

1. 试剂配制

(1) 浓度为 $0.4\text{mol/L K}_2\text{O}$ 、 Na_2O 混合标准溶液。准确称取经过 600°C 灼烧 30min 的优级纯 K_2O 0.633 2g 和优级纯 Na_2O 0.754 4g 溶解于水中，移入 1000mL 的容量瓶中，稀释到刻度摇匀，转移至聚乙烯塑料瓶中待用。

(2) 合成灰溶液。称取 0.5g Fe_2O_3 、1.0g AlO_3 、0.5g CaO 、0.2g MgO 、0.2g SO_3 、0.01g V_2O_5 、0.05g Mn_2O_4 、0.05g TiO_2 等试样分别溶解，移入 1000mL 的容量瓶中，用水稀释到刻度，储于聚乙烯塑料瓶。

(3) 满度调节液。吸取 $0.4\text{mol/L K}_2\text{O}$ 、 Na_2O 混合标准溶液和合成灰溶液各 100mL，注入 1000mL 的容量瓶，用水稀释到刻度摇匀，转移到 5000mL 的聚乙烯塑料瓶中。重复上述操作 3 次，将 4000mL 满度调节液摇匀备用。

(4) 零度调节液。吸取合成灰溶液 100mL 注入 1000mL 的容量瓶，用水稀释到刻度摇匀，转移到 5000mL 的聚乙烯塑料瓶中。重复上述操作 1 次，将 2000mL 零度调节液摇匀备用。

2. 分析步骤

(1) 工作曲线绘制。准确吸取浓度为 0.4mol/L 的 K_2O 、 Na_2O 混合标准溶液 0、2、4、6、8、10mL 分别注入 100mL 的容量瓶中，加入 0.2mol/L 的硫酸溶液 10mL，合成灰

溶液 10mL, 加水稀释到刻度摇匀。预热火焰光度仪 15min, 调节最佳空气压和燃气压, 放入钾滤光片, 分别以满度和零度调节液调节光栅使检流器分别在“0”和“200”刻度上, 反复调节至稳定为止, 然后依次用以上不同浓度的标准溶液测定, 记录钾的读数。换上钠滤光片, 分别以满度和零度调节液调节光栅使检流器分别在“0”和“100”刻度, 反复调节至稳定为止, 然后依次用以上不同浓度的标准溶液测定, 记录钠的读数。以钾、钠的质量为横坐标, 以读数为纵坐标绘制工作曲线。

(2) 样品分析。调节最佳空气压和燃气压, 放入钾滤光片, 分别以满度和零度调节液调节光栅使检流器分别在“0”和“200”刻度上, 反复调节至稳定为止, 然后分别对试液 A_1 和空白液 A_1 进行测定, 记录钾的读数。换上钠滤光片, 分别以满度和零度调节液调节光栅使检流器分别在“0”和“100”刻度, 反复调节至稳定为止, 然后分别对试液 A_1 和空白液 A_1 进行测定, 记录的钠的读数。从工作曲线上分别查出钾、钠的质量, 结果计算式为

$$\omega(K_2O) = \frac{0.2m(K_2O)}{m} \quad (16-28)$$

$$\omega(Na_2O) = \frac{0.2m(Na_2O)}{m} \quad (16-29)$$

式中 $m(K_2O)$ ——从工作曲线查出 K_2O 的质量, mg;

$m(Na_2O)$ ——从工作曲线查出 Na_2O 的质量, mg;

m ——灰样的质量, g。

四、干扰因素及消除

火焰光度法同样存在各种因素干扰, 如供气压力、试样导入量、有机溶剂和无机酸的影响, 以及金属元素间的相互作用等, 这些因素都会影响测定试验的稳定性。如气体压力和喷雾情况的变化会严重影响火焰的稳定, 喷雾器没有保持十分清洁时也会引起不小的误差。在测定过程中, 如激发情况发生变化应及时校正压缩空气及燃料气体的压力, 并重新测试标准试样。

必须使标准溶液与待测溶液都有几乎相同的组成。如酸浓度和其他离子浓度要力求相近, 否则会影响测定的准确性。

光度计部分(光电池、检流计), 如光电池连续使用很久后会发生“疲劳”现象, 应停止测定一段时间, 待其恢复效能后再继续使用。多数火焰光度分析适当浓度的纯盐溶液时, 准确度都很高, 误差仅为 1%~3%, 分析水煤浆样品待测液时, 一些元素(K、Na)的测定误差为 3%~8%, 可满足一般生产上要求的准确度。

实验证明, 待测液的酸含量(不论是盐酸、硫酸或硝酸)为 0.02mol/L 时, 对测定几乎没有影响, 但酸含量太高时往往使测定结果偏低。如果溶液中盐的浓度过高, 测定时易发生灯被盐霜堵塞, 会使测定结果大大降低, 此时应及时停火、清洗。

化学干扰可以以下述方法予以消除:

(1) 阳离子干扰。第二阳离子的存在可使待测阳离子的电离作用降低而导致以元素形式存在的量增加, 使测定结果发射强度增大, 这种现象称为阳离子增强效应。例如测定钙时有钾存在, 钾可抑制钙的电离, 干扰钙的测定。消除这种干扰的办法是在标准溶液及试样中加入本身易电离的金属如铯(Cs)和锂(Li)。钾、钠彼此的含量对测定也互有影响。

为了免除这类误差,可加入相应的“缓冲溶液”,例如在测定钾时,加入 NaCl 的饱和溶液。在测定钠时,加入 KCl 的饱和溶液。

(2) 阴离子干扰。草酸根、磷酸根和硫酸根可与某些阳离子在火焰温度下形成仅能缓慢蒸发的化合物而抑制原子激发,结果导致待测元素发射强度降低。消除这种干扰的办法是使用释放剂。释放剂的作用是干扰阴离子牢固结合,使待测阳离子的激发行为不受干扰,或与待测阳离子形成更稳定而易挥发的配合物。故应尽量避免使用磷酸、硫酸、草酸作为试剂。

此外,应避免试验器具影响测试体系,使用的器皿应为塑料制品,以防止玻璃器皿中 Na^+ 溶出干扰测定。

第十一节 原子吸收分光光度法

一、测定原理

原子吸收分光光度法又称原子吸收光谱分析,是在待测元素特定和独有的波长下,通过测量试样所产生的原子蒸气对辐射的吸收,来测定试样中该元素浓度的一种方法。该方法依据是在原子化器中,试样中的待测元素在高温或化学反应的作用下会变成原子蒸气,从光源辐射光强度减弱的程度,可以求出样品中待测元素的含量。各种元素在热解石墨炉中被加热原子化,成为基态原子蒸气,当由特制光源(由空心阴极灯发射的特征波长的光,每种元素均需要相应的空心阴极灯)发射的某特征波长的光通过原子蒸气时,原子中的外层电子将选择性地吸收其同种元素所发射的特征谱线,使入射光减弱。原子蒸汽对入射光吸收的程度符合比耳定律,也就是在一定浓度范围内,其吸收强度与试液中被测元素的含量成正比,计算式为

$$A = -\lg I/I_0 = -\lg T = KCL \quad (16-30)$$

式中 I ——透射光强度;

I_0 ——发射光强度;

T ——透射比;

L ——光通过原子化器的光程(长度),每台仪器的 L 值是固定的;

C ——被测样品浓度;

K ——常数。

二、仪器的主要系统

(1) 光源系统。阴极灯以特制的纯元素或合金为阴极,钨棒为阳极,灯腔内充以惰性气体,当阴、阳极之间加上一个合适的电压时,灯会被点燃,此时电子由阴极高速射向阳极。在此过程中,电子与惰性气体碰撞使其电离成正离子,在电场作用下惰性气体的正离子强烈地轰击阴极表面,使阴极表面的金属原子发生溅射。所溅射出来的金属元素在阴极区受到高速电子及离子流的撞击而激发,发出元素的特征谱线。阴极灯的主要供电方式有直流、交流、方波电源。

(2) 原子化系统。利用热能将试样中的被测元素离解为原子,常用石墨炉。对一个可

溶性的试样喷入火焰,开始是溶液小液滴被干燥,有机物被烧掉,此后无机组分彼此之间或与火焰气体发生反应,形成气体分子,分子热离解为原子。

(3) 光学系统。是指利用光学性质将杂散光分离,使被测元素光利于检测的一系列光学元件。主要包括透镜、光栅、光栏、准直镜。

(4) 检测系统。通过电子系统将光信号转变为电信号的系统。

三、分析方法与分析步骤

原子吸收光谱常用的分析方法如下。

(1) 标准曲线法。用已知浓度的标准溶液进行直接比较,建立吸光度与样品浓度的线性关系,然后通过测出样品的吸光度,从曲线上查出待测的浓度。这种分析方法在光谱分析中比较常用。

应用这种方法的前提是在误差允许的范围内试样溶液与标准溶液在火焰中的状况基本一致,不存在能测出的干扰,或已完全消除了干扰。

(2) 标准加入法。在试样中定量加入待测元素的标准溶液,此时待测元素的浓度增加,同时其吸光度也增大,以浓度的增量除以吸光度增量即为待测元素的浓度,计算式为

$$W_i = \frac{\Delta W_i}{\frac{A'_i}{A_i} - 1} \quad (16-31)$$

式中 ΔW_i ——加入的待测元素标准溶液中待测元素的量;

A'_i ——加入待测元素标准溶液后的吸光度;

A_i ——加入待测元素标准溶液前的吸光度。

该方法的应用前提是试样基体成分复杂,无法制备与之相同或相似的标准溶液,缺点是不适合批量分析。

(3) 内标法。在没有标准参照物的情况下应采用内标法。内标法是在试样溶液中定量加入一种已知浓度的参比元素,根据参比元素与被测样品的吸光度峰面积之比及相对校正因子计算待测元素的浓度,计算式为

$$W_i = \frac{A_i f_i W_s}{A_s f_s} \quad (16-32)$$

式中 W_i ——待测组分的百分比含量, %;

W_s ——内标物的百分比含量, %;

f_i ——待测组分的相对校正因子;

f_s ——内标物的相对校正因子;

A_i ——待测组分的吸光度;

A_s ——内标物的吸光度。

该方法的应用条件包括:①参比元素应为能够在试样溶液中溶解的纯物质;②试样中不含参比元素;③参比元素和待测元素在火焰里要有相同的特性。

四、分析步骤

1. 试剂配制

(1) 浓度为 0.4mol/L 的 K_2O 、 Na_2O 混合标准溶液。准确称取经过 600℃ 灼烧

30min 的优级纯 K_2O 0.633 2g 和优级纯 Na_2O 0.754 4g 溶解于水中, 移入 1000mL 的容量瓶中, 稀释到刻度摇匀, 转移至聚乙烯塑料瓶中待用。

(2) 合成灰溶液。称取 0.5g Fe_2O_3 、1.0g Al_2O_3 、0.5g CaO 、0.2g MgO 、0.2g SO_3 、0.01g V_2O_5 、0.05g Mn_2O_4 、0.05g TiO_2 等试剂分别溶解, 移入 1000mL 的容量瓶中, 用水稀释到刻度, 储于聚乙烯塑料瓶。

(3) 满度调节液。吸取 0.4mol/L K_2O 、 Na_2O 混合标准溶液和合成灰溶液各 100mL 注入 1000mL 的容量瓶, 用水稀释到刻度摇匀, 转移到 5000mL 的聚乙烯塑料瓶中。重复上述操作 3 次, 将 4000mL 满度调节液摇匀备用。

(4) 零度调节液。吸取合成灰溶液 100mL 注入 1000mL 的容量瓶, 用水稀释到刻度摇匀, 转移到 5000mL 的聚乙烯塑料瓶中。重复上述操作 1 次, 将 2000mL 满度调节液摇匀备用。

2. 待测溶液的制备

(1) Fe 、 Ca 、 Mg 待测溶液。准确吸取试液 C 和空白试液 C_1 各 5mL 于 50mL 的容量瓶, 加入 50mg/mL 的镧 (La) 溶液 2mL [也可加 50mg/mL 的锶 (Sr) 溶液 2mL], 加入 1:3 盐酸 1mL, 加水稀释至刻度摇匀。

(2) K 、 Na 、 Mn 待测溶液。准确吸取试液 C 和空白试液 C_1 各 5mL 于 50mL 的容量瓶, 加入 1:3 盐酸 1mL, 加水稀释至刻度摇匀。

3. 标准溶液的制备

(1) Fe 、 Ca 、 Mg 混合标准溶液。含 Fe_2O_3 200 μ g/mL、 CaO 200 μ g/mL、 MgO 50 μ g/mL。

(2) K 、 Na 、 Mn 混合标准溶液。含 K_2O 50 μ g/mL、 Na_2O 50 μ g/mL、 MnO_2 50 μ g/mL。

(3) Fe 、 Ca 、 Mg 混合标准系列溶液。吸取 Fe 、 Ca 、 Mg 混合标准溶液 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10mL 于 100mL 的容量瓶, 加入 50mg/mL 的 La 溶液 4mL (也可加 50mg/mL 的 Sr 溶液 4mL 和 1mg/mL 的 Al 标准液 3mL), 加入 1:3 盐酸 4mL, 加水稀释至刻度摇匀。

(4) K 、 Na 、 Mn 混合标准系列溶液。吸取 K 、 Na 、 Mn 混合标准溶液 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10mL 于 100mL 的容量瓶, 加入 1:3 盐酸 4mL, 加水稀释至刻度摇匀。

4. 工作曲线的绘制

开启仪器, 按表 16-1 所示的分析线和火焰气体, 调节好灯电流、通带宽度、燃烧器高度、燃气和助燃气比例、压力等工作条件, 分别测定 Fe 、 Ca 、 Mg 混合标准系列溶液和 K 、 Na 、 Mn 混合标准系列溶液的吸光度, 以成分的质量 (mg) 为横坐标, 相应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

表 16-1 仪器的分析线和火焰气体

元 素	分析线 (nm)	火焰气体	元 素	分析线 (nm)	火焰气体
K	766.5	乙炔-空气	Ca	422.7	乙炔-空气
Na	589.0	乙炔-空气	Mg	285.2	乙炔-空气
Fe	248.3	乙炔-空气	Mn	279.5	乙炔-空气

5. 样品分析

分别测定 Fe、Ca、Mg 待测溶液和 K、Na、Mn 待测溶液中各元素的吸光度，各元素质量浓度计算式为

$$\omega(R_m O_n) = \frac{0.001 \times 100\rho}{m} \quad (16-33)$$

式中 ρ ——由工作曲线查出成分的质量浓度，mg/mL；

m ——灰样质量，g。

五、干扰因素的消除

(1) 化学干扰。所谓化学干扰是指待测元素与某些共存元素在火焰中进行化学结合而生成热稳定的难熔、难蒸发、难离解的化合物，致使火焰中的基态原子减少，测定结果偏低，造成负干扰。因此，任何一种化合物的生成都会阻碍了元素的定量原子化，因为原子会自发地与别的原子或基团反应使试样不能定量地转变为原子。例如在测定 Ca 和 Mg 时若存在磷酸根，则会形成磷酸盐和焦磷酸盐，这些生成物具有熔点高、难离解的特点，即使能离解，也会形成氧化钙、氧化镁，而氧化物比氯化物离解为基态原子困难得多。此外，如果有 Al、Ti 的阳离子存在，则会形成耐热的氧化物晶体 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ 等，这些高晶格、高熔点的类晶石化合物也会抑制基态原子的形成。通过试验证明：共存元素 Si 对 Fe、Ca、Mg 有不同程度的负干扰，Al、Ti 对 Ca、Mg 有负干扰，Si、Al、Ti 对 K、Na 不干扰，其他元素对 Fe、Ca、Mg、K、Na 不干扰。为了抑制和消除以上干扰，一般可采用加入释放剂的办法。释放剂的作用就是加入一种能够与干扰元素生成更加稳定、更难离解的化合物试剂，从而将待测元素从与干扰元素的结合中释放出来，常用的释放剂为 La 或 Sr。只要加入浓度为 0.1% 的 La 则可以消除全部干扰，同时 La 与 Ca 有增感作用；加入浓度为 0.2% 的 Sr 可消除 Si、Ti、V 对 Fe、Ca、Mg 的干扰及 Al 对 Mg 的干扰，但不能完全消除 Al 对 Ca 的干扰。这是由于标准溶液与样品溶液基体浓度不一致，当在标准溶液中加入一定的 Al，使标准溶液中 Al 与样品溶液中 Al 近似时干扰可抵消。总体来说，以 La 为释放剂优于 Sr，一方面 La 不必提纯，另一方面不用在标准液中加入 Al_2O_3 。

(2) 物理干扰。是指由于试样溶液与标准溶液的物理性质不同而引起的干扰。主要有黏度、密度、表面张力等，采用标准溶液加入法消除。

(3) 电离干扰。是指由于元素在高温火焰中强烈地电离而引起的干扰。消除方法是在较低的火焰温度下将有关的元素原子化（加入碱金属），或大量加入易电离元素（如 K、Cs）。

(4) 光谱干扰。由于元素空心阴极灯选择材料（纯度、元素组合）和制造上的缺陷（玻璃光学性能、制造工艺），以及仪器条件（光谱通带、波长）选择不适当也会引起干扰。仪器工作条件如各元素的分析线、燃气、助燃气体、灯电流、狭缝宽度、燃气和助燃气体比例、光源光束通过燃烧器的高度等均会对结果有所干扰。仪器的最佳参数应综合考虑三个方面，即灵敏度、稳定性和干扰情况。例如测 Ca 时灵敏度随燃烧器高度的降低而升高，高度降到 6mm 以下，虽然灵敏度还能提高，但稳定性变差、干扰增大，因此，燃

烧器的高度应选择为 $6\sim 12\text{mm}$ 。灯电流也如此，灯电流低则温度低，谱线变宽，灵敏度升高，但稳定性差；而灯电流高则强度大，稳定性好，但灵敏度大大降低。因此，一般选择最大工作电流的 $60\%\sim 80\%$ 。狭缝宽度的选择以将分析线与邻近线分开为原则，即在选择的光谱通带下只有分析线通过单色器出射狭缝达到检测器，多数元素在 $0.7\sim 1.0\text{nm}$ 通带下测定，而谱线复杂的 Fe、Co、Ni 需要则选择小于 0.2nm 的通带，否则邻近线也会进入检测器使标准曲线弯曲，灵敏度降低。但狭缝宽度太小会使光强减弱，降低信噪比和稳定性，所以在能够分离邻近线的情况下，应当适当放宽狭缝，使信噪比、稳定性提高。燃助比是指燃气与助燃气的比例，根据燃助比不同分为化学计量火焰、富燃火焰和贫燃火焰。化学计量火焰是按照它们的化学反应来提供的，这种火焰有温度高、干扰少、稳定性高、背景小等特点，但不利于在火焰中生成单氧化物的元素，除了易电离的碱金属外，多数采用化学计量火焰；富燃火焰是燃气多于助燃气的火焰，这种火焰还原性强，温度略低于化学计量火焰，有利于易生成单氧化物的元素；贫燃火焰是助燃气多于燃气的火焰，这种火焰氧化性强，温度低，不利于易生成单氧化物的元素和难离解的元素，但有利于易离解的元素，因此碱金属宜采用贫燃火焰。

实验介质（酸的种类和浓度）对测定结果也会产生一定的影响。试验证明，盐酸对 Fe、Mg 无影响，对 Ca、K、Na 有影响，随着盐酸酸度增大，Ca、K、Na 的吸光度下降，盐酸浓度在 $1\%\sim 3\%$ 时，吸光度下降为 $1\%\sim 3\%$ 。硝酸对 Fe、Ca、Mg、K、Na 无影响，但在硝酸介质中，共存干扰元素对 Ca 干扰严重。硫酸对 Fe、Ca、Mg、Na 有影响，并且在有 Sr 存在的情况下会产生大量沉淀，影响测定结果。高氯酸的影响与盐酸相似。

此外，还必须注意防止外来污染对结果的影响。例如实验用水一般要采用重蒸馏水或去离子水，是由于普通的蒸馏水中含有 Na、Ca、Mg 等元素影响测定结果。灰样采用酸熔法而不用碱熔法，一方面碱熔法给待测溶液带来大量 Na^+ ，另一方面基体浓度增大会给原子吸收带来影响，使准确度受影响。分解样品应采用高氯酸和氢氟酸，通过 F^- 对 Si 的络合而除去样品中固有的大量 Si^{4+} ，降低基体浓度。此外，应将混合标准分为两组，分别为 Fe、Ca、Mg 混合标准溶液（加释放剂）和 K、Na、Mn 混合标准溶液（不加释放剂），这是为了防止释放剂中含有钠对待测 Na 元素产生影响。另外，试液一般要求装在塑料瓶中而不装在玻璃瓶中，是由于玻璃瓶容易溶出 Na^+ 。

第十二节 能量色散 X 射线荧光法

一、测定原理

能量色散 X 射线荧光法是通过照射原子核的 X 射线能量与原子核的内层电子的能量在同一数量级时，核的内层电子共振吸收射线的辐射能量后发生跃迁，而在内层电子轨道上留下一个空穴，处于高能态的外层电子跳回低能态的空穴，将过剩的能量以 X 射线的形式放出，所产生的 X 射线即为代表各元素特征的 X 射线荧光谱线。其能量等于原子内壳层电子的能级差，即原子特定的电子层间跃迁能量。

当能量高于原子内层电子结合能的高能 X 射线与原子发生碰撞时, 驱逐 1 个内层电子而出现 1 个空穴, 使整个原子体系处于不稳定的激发态, 激发态原子寿命约为 14s, 然后自发地由能量高的状态跃迁到能量低的状态。这个过程称为驰豫过程。驰豫过程既可以是非辐射跃迁, 也可以是辐射跃迁。当较外层的电子跃迁到空穴时, 所释放的能量随即在原子内部被吸收而逐出较外层的另一个次级光电子, 此反应称为俄歇效应, 亦称次级光电效应或无辐射效应, 所逐出的次级光电子称为俄歇电子。它的能量是特征的, 与入射辐射的能量无关。当较外层的电子跃入内层空穴所释放的能量不在原子内被吸收, 而是以辐射形式放出时, 便产生 X 射线荧光, 其能量等于两能级之间的能量差。因此, X 射线荧光的能量或波长是特征性的, 与元素有一一对应的关系。K 层电子被逐出后, 其空穴可以被外层中任一电子所填充, 从而可产生一系列的谱线, 称为 K 系谱线, 由 L 层跃迁到 K 层辐射的 X 射线称为 $K\alpha$ 射线, 由 M 层跃迁到 K 层辐射的 X 射线称为 $K\beta$ 射线, 以此类推。同样, L 层电子被逐出可以产生 L 系谱线。如果入射的 X 射线使某元素的 K 层电子激发成光电子后 L 层电子跃迁到 K 层, 此时就有能量 ΔE 释放出来, 且 $\Delta E = E_K - E_L$ 。这个能量是以 X 射线形式释放的, 产生的就是 $K\alpha$ 射线, 同样还可以产生 $K\beta$ 射线、L 系射线等。莫斯莱 (H. G. Moseley) 发现, 荧光 X 射线的波长 λ 与元素的原子序数 Z 有关, 其数学关系式为

$$\lambda = K(Z - S)^{-2} \quad (16-34)$$

式 (16-34) 就是莫斯莱定律, 式中 K 和 S 是常数, 因此, 只要测出荧光 X 射线的波长就可以知道元素的种类, 这就是荧光 X 射线定性分析的基础。此外, 荧光 X 射线的强度与相应元素的含量成正比关系, 即 $I = aC$, a 为常数, 据此, 可以进行元素定量分析。以标准灰样作为参照物, 建立待测元素与其特征 X 射线强度的数理统计关系, 建立工作曲线后再测定待测样品中各种元素的含量。

二、分析仪器简介

X 射线荧光光谱分析法是利用原级 X 射线光子或其他微观粒子激发待测物质中的原子, 使之产生荧光 (次级 X 射线) 而进行物质成分分析和化学态研究的方法。按激发、色散和探测方法的不同, 该分析法分为 X 射线光谱法 (波长色散) 和 X 射线能谱法 (能量色散), 这里介绍的是能量色散 X 射线荧光光谱分析。仪器只须采用小型激发源 (如放射性同位素和小型 X 射线管等)、半导体探测器 [如 Si (Li) 探测器]、放大器和多道脉冲幅度分析器, 就可以对能量范围很宽的 X 射线谱同时进行能量分辨 (定性分析) 和定量测定。而且, 由于不需要分光系统, 样品可以紧靠探测器, 可将光程大大缩短, X 射线探测的几何效率可提高 2~3 个数量级, 因而灵敏度大大提高, 对激发源的强度要求则相应降低。所以, 整个谱仪的结构要比波长色散谱仪简单得多。

作为激发源的 X 射线管, 其发射的 X 射线既可以在通过滤光片后直接激发样品, 也可以激发次级靶, 利用便于随意选择的靶材发射出来的标识线经过滤光片后去激发待测的样品。这可以大大提高分析线与本底的对比度, 对少量或痕量元素的测定特别有利。

三、能量色散 X 射线荧光法与其他分析方法的对比

与其他方法相比, 能量色散 X 射线荧光法有很多优点。首先是实现“多元素”一次



测定,除了 H、C 等少量元素不能测定之外,元素周期表中的大部分元素 (Na~U) 都能测定,因此煤灰成分分析要求测定的元素均能一次测定。而原子吸收光谱法只能测定煤灰中的金属元素, Si、S、P 等元素仍需常规化学分析方法。其次是测定速度快,测定一个灰样中的所有元素只需几分钟,与化学常规化学分析方法和原子吸收分光光度法相比速度大大提高 (用常规化学分析方法测定一个灰样的所有元素含量需几天时间),同时与常规分析方法相比操作简单得多,只须将灰样用专用的样品盒装好放入样品室盖上仪器盖即可测定。再者,该方法实现“无损检测”,对样品的物理化学性质不产生影响,既免去操作烦琐的熔样过程,又可免去强酸强碱对试验人员的危害。此外,该方法检测精确度高,实验过程对检测精确度造成影响的因素少,而常规化学分析方法只要实验人员操作不当就会引起较大的试验误差。以沉淀法测定煤灰的硫元素为例,溶液的酸碱度、水温、陈化时间、过滤不当等都是影响到检测精确度的因素。

四、分析步骤

使用 Wintrace 分析软件,选用煤碳科学研究总院的标准灰样 CASD-8~CASD-13 等标准灰样中任一个标样或两个以上的标样校正各个元素的工作曲线,校正时一定要采用重复性较好的数据,标准灰样标准值见表 16-2。

表 16-2

标准灰样的标准值

样号	成分含量 (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
CASD-8	46.77 ±0.38	14.96 ±0.28	5.51 ±0.25	21.37 ±0.53	1.73 ±0.20	3.94 ±0.14	0.63 ±0.07	1.41 ±0.15	1.36 ±0.17	0.50 ±0.05
CASD-9	52.35 ±0.33	19.84 ±0.30	17.51 ±0.40	4.05 ±0.13	1.07 ±0.19	1.83 ±0.17	0.86 ±0.09	0.92 ±0.06	0.49 ±0.07	0.28 ±0.04
CASD-10	53.98 ±0.31	31.70 ±0.39	7.80 ±0.31	1.44 ±0.27	1.08 ±0.14	0.28 ±0.19	1.17 ±0.12	1.36 ±0.16	0.22 ±0.06	0.28 ±0.04
CASD-11	62.93± 0.52	17.88 ±0.25	6.04± 0.26	6.11 ±0.27	0.90 ±0.15	1.20 ±0.19	0.79 ±0.07	0.87 ±0.08	1.18 ±0.15	0.85 ±0.09
CASD-12	50.08 ±0.37	33.78 ±0.34	4.36 ±0.21	5.50 ±0.24	0.76 ±0.19	1.25 ±0.12	1.77 ±0.13	0.87 ±0.06	0.41 ±0.07	0.18 ±0.03
CASD-13	31.24 ±0.53	10.00 ±0.27	8.16 ±0.26	42.40 ±0.67	1.17 ±0.21	2.76 ±0.16	0.56 ±0.07	1.28 ±0.13	0.46 ±0.07	0.04 ±0.01

能量色散 X 射线荧光法的基本操作步骤如下:

(1) 每次试验前,采用高纯铜进行能量校正。

(2) 采用标准灰样校正各个元素的工作曲线。将标准灰样磨至粒度小于 0.09mm,用压片机在 20Pa 的压力下压 30s,制成圆片供测定用。输入待测元素的标准值,选取待测元素的参考谱图和采谱条件,用专用样品盒将标准灰样圆片装好放入仪器中检测,检测完毕后对各元素进行校正 (可采用两点法校正,也就是选择标准曲线中高、低端标准样品进

行校正), 对各个元素建立工作曲线。

(3) 选取待测元素的参考谱图和采谱条件, 放入待测样品压片进行检测。Wintrace 分析软件自动进行能量强度校正和基体校正, 显示测定结果。

五、干扰因素及消除方法

如果不考虑任何的吸收增强效应, 那么各元素或氧化物的相对荧光强度 (即荧光强度与含量为 100% 时的荧光强度比值) 就应该等于该元素或氧化物的百分含量。这是容易理解的, 显而易见的一个推论是该元素的荧光强度与该元素或氧化物的浓度 (含量) 成正比。但事实上, 这种正比关系并不总是成立的, 原因在于在荧光分析中必然存在的基体效应和吸收增强效应。简单地可以这样理解, 原级射线进入样品要被衰减, 衰减的幅度与基体成分有关。假定两个二元样品含有同样浓度的 Fe, 一个样品第二成分为 Pb, 另一个样品第二成分为 C, 因为 Pb 的质量系数比 C 大得多, 进入到样品中能激发 Fe 的射线的量当然有很大不同。另外 Fe 被激发后产生的荧光 X 射线在传出样品的过程中也要受到衰减, 同样与基体成分有关。这使得同样含量的 Fe 的相对荧光强度产生很大不同, 也就是荧光分析中所谓的基体效应。另一方面的效应是二 (三) 次荧光效应。假设有一个二元样品, 含有 Fe 和 Si。其中 Fe 元素受原级 X 射线激发产生荧光特征荧光 X 射线, $K\alpha$ 线能量为 6.4keV, $K\beta$ 线能量为 7.06keV, 高于 Si 元素的 K 线的激发限 1.84keV, 因此 Fe 的荧光射线将有一部分被 Si 吸收并激发 Si 的荧光射线, 称为二次荧光。这样 Si 的荧光强度就会由于二次荧光而增加, 也称为基体增强效应。当然二次荧光还可激发其他更低原子序数的元素, 形成三次荧光, 不过一般比例很小。

对光谱的干扰可以通过 GROSS、NET、XMT、DERIVATIVE 等计算方式消除干扰, 例如 Ca 与 Si 的谱线与其他元素产生重叠, 可以通过 XMT 法处理, 进行有效剥离, 还可以通过 NET 法扣除金属元素的背景干扰。元素之间的影响和基体效应可以通过数学校正法消除, 常用的有经验系数法和基本参数法。基本参数法采用标准样品参比, 建立工作曲线; 经验系数法计算式为

$$C_i = B_i + K_i R_i + \sum A_{ij} R_j \quad (16-35)$$

式中 C_i ——待测元素的质量分数;

B_i ——待测元素的曲线截距;

K_i ——待测元素的曲线斜率;

A ——各元素之间的影响因子;

R ——元素的荧光强度。

根据谱线情况, 对各元素之间的影响进行尝试设置, Wintrace 通过对元素质量分数和荧光强度进行回归计算, 分析元素之间是否存在影响及影响因子大小。Wintrace 分析软件采用这种 Lucas-Tooth 和 Price 强度修正模式, 能够有效消除可能的元素干扰。

样品通过压片后放入仪器中测定, 样品粒度对测定结果的准确度有较大影响, 当粒度小于 0.09mm 时, 影响趋向恒定, 因此, 灰样粒度应小于 0.09mm。此外, 荧光强度随压片压力的增加而增大, 其中 Ca 与 Si 影响最大, 但压片压力大于 15Pa 时, 各元素的荧光强度不再变化, 因此压片压力取 20Pa。

第十三节 煤灰成分分析在生产中的应用

水煤浆灰成分直接影响灰渣的熔融特性，这在前文作了详细的叙述。根据灰成分数据，可以分析和判断灰渣在锅炉中产生结渣和积灰的情况及防止灰渣对锅炉设备的侵蚀，结渣和积灰与灰成分组成相关，结渣指数 R_s 和积灰指数 R_f 可用下列计算式表示，即

$$R_s = \frac{\text{灰中的碱性氧化物}}{\text{灰中的酸性氧化物}} \times S_{t,d} \quad (16-36)$$

$$R_f = \frac{\text{灰中的碱性氧化物}}{\text{灰中的酸性氧化物}} \times Na_2O \quad (16-37)$$

式中 灰中的碱性氧化物—— $CaO + Fe_2O_3 + Na_2O + MgO + K_2O, \%$ ；

灰中的酸性氧化物—— $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2, \%$ ；

$S_{t,d}$ ——水煤浆干燥基全硫含量，%；

Na_2O ——灰中 Na_2O 含量。

结渣指数 R_s 和积灰指数 R_f 分类见表 16-3。

表 16-3 锅炉结渣指数 R_s 和积灰指数 R_f 分类

结渣分类	结渣指数 R_s	积灰分类	积灰指数 R_f
低	<0.6	低	<0.2
中	0.6~2.0	中	0.2~0.5
高	2.0~2.6	高	0.5~1.0
严重	>2.6	严重	>1.0

通常灰的熔融温度随灰中碱性氧化物与灰中酸性氧化物的比值 P 的增大而降低，比值 P 越低其熔融温度就越高，为了避免结渣，一般选用比值 P 在 0.1~1.0 的煤种。此外全硫 $S_{t,d}$ 及灰中 Na_2O 含量对结渣指数 R_s 和积灰指数 R_f 也有影响，其含量越高， R_s 和 R_f 就越大，锅炉就越易结渣。了解碱性氧化物与灰中酸性氧化物比值 P 的大小还有助于预测冲灰管道的结垢和腐蚀。

灰中 Na_2O 、 K_2O 虽然含量较小，但对锅炉受热面的危害较大，对除尘器的设计也有影响。测定灰成分还为灰的综合利用提供参考数据，为防止环境污染，还需测定一些有害的成分，如 Cr、Cd、Pd、Se、P 等。

第十七章 煤灰熔融性及其测定

第一节 概 述

一、煤灰熔融性测定的工业意义

煤灰熔融性在习惯上称为煤灰熔点。煤灰熔融性成分是极为复杂的,其中包括 Al、Fe、Ca、K、Na 等的碳酸盐、硫酸盐、硅酸盐和硫化物等。这些矿物成分经高温灼烧,大部分被氧化与分解。反应后产物的性质与含量是决定煤灰熔融温度的主要因素,所以煤中矿物成分的性质及含量的变化,决定了煤灰的熔融温度。由于煤中矿物质的成分及其含量的变动范围很大,因此燃烧时产生的灰分熔融情况也不相同。

灰渣会对锅炉的安全运行产生严重的影响,主要表现在以下几个方面:

(1) 熔化的灰渣黏结在受热面上,冷却后容易形成积灰和结渣(灰渣堆积在水冷壁、过热器等部位称为结渣,堆积在省煤器、空气预热器等低温部位称为积灰),不仅影响金属的传热,破坏水循环,还可以堵塞烟气通道,妨碍通风,增加引风机的负荷,降低锅炉的出力,在严重的情况下,会在冷灰斗、炉墙、燃烧器上形成渣瘤,迫使停炉。

(2) 熔化的灰渣对耐火砖有侵蚀性,熔化的灰渣渗入耐火砖或与耐火砖发生反应,造成耐火砖开裂或剥落。

(3) 熔融灰渣的熔融温度和黏温特性对液态排渣炉的运行有很大的影响,要求灰渣在炉膛内达到熔化状态并且有良好的流动性才能顺利排出,否则,会造成灰渣在排渣口积聚、堵塞,排渣困难,甚至迫使停炉。此外,熔化的灰渣对熔渣段的炉壁和水冷壁也有严重的侵蚀作用。

而不同的工业用煤对灰分熔融性要求也各不相同。如锅炉燃烧中,结渣是一个严重的问题。对一般固态排渣的锅炉来说,容易结渣的煤灰易使灰渣积结在受热面上,影响传热效率,会给出锅炉燃烧带来困难,影响正常运行,甚至造成停炉事故。对固态排渣的锅炉和气化炉,所用煤的灰熔点越高越好。但对于液态排渣的锅炉来说,灰熔点又要求越低越好。在设计锅炉燃烧室时,为了避免在燃烧室内结焦,影响运行安全及造成不必要的困难,就必须了解所用煤的灰熔点。而液态排渣锅炉出渣区的温度不仅要高于所用煤的熔点,而且应保证灰渣具有充分的流动性,以使液态灰渣能顺利排出。对液态排渣的气化炉来说,应采用低灰熔点的煤进行气化。

煤灰熔融性反映煤中矿物质在锅炉中的动态变化,煤灰熔融性分析对电力生产有很重要的意义,反映在以下几个方面:

(1) 提供锅炉设计选择炉膛出口烟温的依据。在设计和实际运行中,要求炉膛出口烟温比煤灰的软化温度低 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$,否则容易引起锅炉出口过热管束间灰渣“搭桥”,严重时发生堵塞,引起锅炉出口左右侧的过热蒸汽温度不正常。

(2) 可预测不同煤种煤的结渣。煤灰的熔融特性与结渣有密切关系, 根据经验, 煤灰的软化温度小于 1350°C 可能造成结渣, 妨碍锅炉安全运行, 而软化温度大于 1350°C , 则不容易结渣。

(3) 为不同锅炉燃烧方式选择不同煤种。例如对于固态排渣的锅炉要求灰的熔融温度高些, 以防炉膛结渣; 相反, 对于液体排渣的锅炉要求灰的熔融温度低些, 以免排渣困难, 一般要求排渣口的温度要高于流动温度, 易于流动。

(4) 根据变形温度与软化温度的差距 (也称软化区温度) 判断渣型, 软化区温度大于 200°C 为长渣, 小于 100°C 为短渣, 锅炉燃用长渣煤相对安全一些。

二、测定方法种类

煤灰熔融性测定方法的种类大致分为以下几种:

(1) 角锥法。将煤灰做成三角锥体, 放在高温炉内逐渐加热, 观察并记录灰锥的各个熔融特征温度。这种方法操作比较简单方便, 同时效率较高; 其缺点是主观误差较大, 特别是变形温度 (DT) 往往很难确定。

(2) 熔融曲线法。这种方法是根据测定煤灰在熔融过程中的曲线形状来判断煤灰的熔化温度。这种方法效率低, 操作也比较麻烦; 其优点是测定结果不受主观误差的影响。

(3) 热显微镜法。把煤灰做成边长为 3mm 的正立方体, 将此立方体置于高温炉中逐渐加热, 通过显微镜来观察立方体的变形。变形是通过立方体在坐标上的变化来确定的。其优点是观察比较方便, 立方体的尺寸变化显示明显。

我国现行的煤灰熔融性测定方法的国家标准 GB/T 219 中使用中的是角锥法。

水煤浆制成灰样后, 其灰熔融特性与相应的煤灰熔融特性是一致的, 实验方法也相同, 因此, 在水煤浆部分不再重述。

第二节 煤灰熔融性测定方法——角锥法

一、方法要点

将煤灰制成一定尺寸的三角锥体, 在一定的介质中, 以一定的升温速度加热, 观察灰锥在受热过程中的形态变化, 测定它的四个熔融特征温度——变形温度 DT、软化温度 ST、半球温度 HT 和流动温度 FT。

二、特征温度定义

煤灰是煤中矿物质在高温下发生一系列化学反应后的产物, 它的主要成分包括硅酸盐、碳酸盐、磷酸盐和金属氧化物等, 它是混合物, 因而没有固定的熔点。煤灰在一定温度范围内的熔融状态, 国内外普遍采用角锥法进行测定, 即测定灰锥样品在熔融过程中的四个特征温度, 这四个特征温度分别介绍如下:

(1) 变形温度 DT。灰锥尖端开始变圆或变弯曲时的温度 (图 17-1 所示的 DT)。

(2) 软化温度 ST。灰锥变形至下列情况时的温度, 即锥体弯曲锥尖触及托板、锥变成球形时的温度 (图 17-1 所示的 ST)。

(3) 半球温度 HT。灰锥形变至近似半球形, 即高约等于底长的一半时的温度 (图

17-1 所示的 HT)。

(4) 流动温度 FT。灰锥熔化成液体或成高度在 1.5mm 以下的薄层 (图 17-1 所示的 FT)。



图 17-1 灰锥熔融特征示意图

这四个特征温度中软化温度最重要, 它用来表征熔融特性。

三、试样形状及试验气氛的控制

1. 形状

试样为三角锥体, 锥高 20mm, 底为边长 7mm 的正三角形, 锥体的一棱面垂直于底面。

2. 试验气氛的控制

(1) 弱还原性气氛。炉内通入体积分数为 $50\% \pm 10\%$ 的 H_2 (或 CO 气体) 和 $50\% \pm 10\%$ 的 CO_2 气体的混合气体或在炉内封入碳质材料 (如封入石墨、无烟煤、木炭等)。

(2) 强还原性气氛。炉内通入 100% 的 H_2 (或 CO 气体) 或封入大量碳质材料。

(3) 氧化性气氛。炉内不放任何含碳物质并使空气自由流通。

在工业锅炉和气化炉中, 成渣部位的气体介质大都呈弱还原性, 因此煤灰熔融性的例常测定就在模拟工业条件的弱还原性气氛中进行。如果需要的话, 也可以在强还原性气氛或氧化性气氛中进行。

四、仪器设备材料

(1) 高温加热炉。凡符合下述四个条件的高温炉都可用于煤灰熔融性的测定。

1) 有一定的恒温区, 区内各温差小于 $5^\circ C$, 恒温区的大小以能容纳灰锥并稍有余地为准。

2) 能按规定的升温速度加热 $1500^\circ C$ 。

3) 能控制炉内气体成分。

4) 能随时观察试样在加热过程中的形态变化。

现在我国大部分厂矿化验室所用的高温炉为 RH-1 和 HR-2 型灰熔融性测定硅碳管高温炉, 其结构如图 17-2 所示。

(2) 铂铑-铂热电偶及高温计。精度为 1 级, 测定范围为 $0 \sim 1600^\circ C$, 校正后使用, 并在使用时电偶加气密的刚玉套管保护。

(3) 灰锥模子 (见图 17-3)。由对称的两个半块组成, 用黄铜或不锈钢制作。

(4) 墨镜。蓝色或黑色, 手电筒。

(5) 灰锥托板。高温下不变形, 不与灰锥反应, 不吸收灰样 (见图 17-4)。

(6) 材料和试剂。

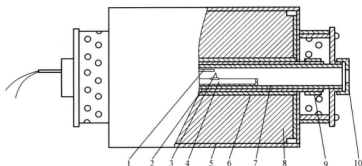


图 17-2 管式硅碳管高温炉

1—热电偶；2—硅碳管；3—灰锥；4—刚玉舟；5—炉壳；6—刚玉管外套管；
7—刚玉管内套管；8—保温材料；9—电极片；10—观察孔

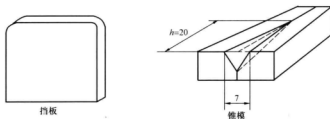


图 17-3 灰锥模子

1) 刚玉舟（见图 17-5）。

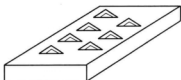


图 17-4 灰锥托板



图 17-5 刚玉舟

- 2) 石墨。灰分应小于或等于 15%，粒度应小于或等于 0.5mm。
- 3) 无烟煤。粒度应小于或等于 0.5mm。
- 4) 镁砂。MgO 应大于或等于 85%，粒度应小于或等于 0.2mm。
- 5) 糊精。三级纯，配成 10% 溶液煮沸。

五、灰锥的制备

取粒度小于 0.20mm 的分析煤样，按 GB/T 212《煤的工业分析方法》的规定，使其完全灰化并用玛瑙研钵研细至粒度为 0.1mm 以下。取 1~2g 煤灰放在瓷板或玻璃板

上,用数滴 10% 的糊精水溶液润湿调成可塑状,然后用小尖刀铲入灰锥模中挤压成形。用小尖刀将模内灰锥小心地推至瓷板或玻璃上,置于空气中风干或于 60℃ 下烘干备用。

除糊精外,可视煤灰的可塑性选用水、10% 的可溶性淀粉或阿拉伯胶水溶液。在调制煤灰时要注意不要将煤灰调制得太干或太稀。太干则制备出的灰锥太松散,在往灰锥托板固定时灰锥易碎;太稀则调出的灰太软,制出的灰锥锥尖易弯。

六、操作手续

1. 在弱还原性气氛中测定

用 10% 的糊精水溶液将少量镁砂调成糊状,用它将灰锥固定在灰锥托板的三角坑内,并使灰锥的垂直于底面的侧面与托板表面相垂直。

如用封入含碳物质的方法来产生弱还原性气氛,则在刚玉舟中央放置石墨粉 15~20g,两端放置无烟煤 30~40g (对气疏的高刚玉管炉膛)或在刚玉舟中央放置石墨粉 5~6g (对气密的刚玉管炉膛)。除石墨和无烟煤外,可根据具体条件采用木炭、焦炭和石油焦。它们的粒度、数量和旋转部位视炉膛的大小、气密程度和含碳物质的具体性质而适当调整。

如用通气法来产生弱还原性气氛,则从 600℃ 开始通入少量的 CO_2 以排除空气,从 700℃ 开始通入 50%±10% 的氢气和 50%±10% CO_2 的混合气,通气速度以能避免空气漏入炉内为准,对于气密的刚玉管炉膛为 100mL/min 以上。

将带灰锥的托板置于刚玉舟的凹槽上。

将热电偶从炉后电偶插入孔插入炉内,并使其热端位于高温恒温带中央正上方,但不触及炉膛。

拧开观测口盖,在手电筒照明下将刚玉舟徐徐推入炉内,并使灰锥形紧邻电偶热端(相距 2mm 左右)。

拧上观测口盖开始加热。控制升温速度在 900℃ 以前为 15~20℃/min,900℃ 以后为 5℃/min±1℃/min。

每 20min 记录一次电压、电流和温度。

随时观察灰锥的形态变化(调温下观察时需戴上墨镜),记录灰锥的四个熔融性温度 DT、ST、HT 和 FT。

待全部灰锥都达到 FT,或炉温升至 1500℃ 时结束试验。

待炉子冷却后,取出刚玉舟,拿下托板仔细检查其表面,如发现试样与托板共熔,则应另换一种托板重新试验。

2. 在强还原性气氛中测定

试验方法同弱还原气氛,但刚玉舟内旋转大量的碳质材料或通入 100% 的 H_2 (CO) 气体。

3. 在氧化性气氛中测定

试验方法同弱还原气氛,但刚玉舟内不放任何含碳物质,并使空气在炉内自由流通。

第三节 特征熔融温度的观察

(1) 在可清晰地看到炉内锥体形状时 (700~800℃), 应先观察一下灰锥的形状, 如灰锥的高度、锥尖的情况等, 以便于在观测 DT 时做到对原锥样心中有数。

(2) 在观察 DT 时应注意以下几点。

1) 当锥形尖开始变圆时的温度即为 DT。

2) 当锥尖开始变弯时的温度为 DT, 但此时要注意, 对于某些灰样, 其锥尖已经微弯但依然很尖, 丝毫没有变圆的迹象, 此时还没有到达 DT。

3) 对于某些高熔点 (一般 ST 大于 1400℃) 的煤灰, 在升温过程中会出现出现在较低的温度下锥尖开始微弯, 然后变直, 到一定温度后又弯曲的现象。此时要注意, 第一次弯曲往往不是由于灰锥局部熔化, 而是由于灰分失去结晶水而造成的, 所以此时的温度不是 DT, 而应以第二次弯曲的温度为 DT。

4) 有时会出现锥体整体倾斜而锥体不变的情况。这种情况一般是由于锥体固定不牢或做锥时力量不均所致, 此时不记为 DT。

(3) 观察 ST 时要注意以下方面。

1) 锥体弯曲至锥尖触及托板、锥变成球形时的温度为 ST。

2) 某些情况下, 锥体的高度已经等于 (或小于) 底长了, 但并没有变成球形, 此时不为 ST。如有时锥体从底部倒塌向前方或后方, 但观测者只能见到锥体的底部 (即为一三角形), 这时样块的高度等于或小于底长, 但此时的温度不是 ST。

3) 当出现锥体倒塌的情况时, 应重新测定这个灰样。因为锥体倒塌后, 其侧面接触到托板, 帮其与托板的接触面积大于锥体不倒塌时的接触面积, 也就是说锥全倒塌后锥体受热面积大了。故有时同一个样品, 没有倒塌的灰锥还未到达 ST 状态, 而同样温度下, 倒塌的灰锥已经到达 ST 状态了。所以, 灰锥倒塌后其结果是不准确的。

(4) 观察 FT 时要注意以下方面。

1) 试样熔化成液体或异型成高度在 1.5mm 以下的薄层时的温度为 FT。

2) 当可看到试样表面上有一道亮线时, 此时试样已熔化成液体。

3) 当达到 ST 后, 试样表面有明显的起伏现象, 说明试样已成液体。此时即使试样高度在 1.5mm 以上, 也应将此时温度记为 FT。

4) 有的煤灰在高温下明显缩小到接近消失, 但并未“展开”成薄层, 此时不记为 FT。

5) 当锥体倒塌时, 应重新测定这个灰样。

第四节 影响煤灰熔融性结果的因素

影响煤灰熔融性的因素主要是煤灰的成分和炉内气氛, 前者是内因, 后者是外因, 但两者又互相影响。

一、煤灰化学组成的影响

煤灰是一种混合物，化学组成比较复杂，通常用氧化物的形式来表示，按其质量分数的高低来排列的顺序应为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 、 CaO 、 MgO 、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 。这些氧化物的纯物质熔点除了 KNaO 外都比较高，但是它们在高温下互相作用形成较低熔点的共熔体，此外，共熔体还具备其他溶解在灰中高熔点矿物质的性能，因此熔点更低。表 17-1 所示为各种氧化物在纯净情况下的熔点温度。

表 17-1 灰中各种氧化物在纯净情况下的熔点温度

氧化物名称	熔点 (°C)	氧化物名称	熔点 (°C)
SiO_2	1625	Fe_2O_3	1565
Al_2O_3	2050	FeO	1420
CaO	2800	KNaO	800~1000
MgO	2570		

各种氧化物的影响基本上可归为三类，分别叙述如下：

(1) SiO_2 。对灰熔点的影响较为复杂，它与 Al_2O_3 形成黏土 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 熔点较高（为 1850°C ），两者的含量比值为 1.18 时熔点最高，随着比值增大熔点降低。其原因是有游离的 SiO_2 存在，此时，游离的 SiO_2 与碱金属形成较低熔点的共熔体，但随着游离的 SiO_2 更多，熔点反而升高。

(2) Al_2O_3 。能提高煤灰熔融温度，当其含量高于 40% 时，ST 一般会超过 1500°C ，而其含量高于 30% 时，ST 一般会超过 1300°C 。

(3) 碱金属。主要指 Fe_2O_3 、 FeO 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 等，碱金属一般会降低熔点温度。 CaO 、 MgO 与 Al_2O_3 形成 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 共熔体，熔点较低，只有 1170°C ，而且易形成短渣，但 CaO 、 MgO 的含量超过 25%~30% 时，反而会提高熔点，因为其本身纯净物的熔点就较高。 Na_2O 、 K_2O 促进低熔点的共熔体形成起降低熔点作用， Fe_2O_3 的影响与气氛有关。

二、气氛的影响

气氛的影响主要表现在对 Fe 元素的影响，因为不同的介质，Fe 呈不同的价态。在弱还原气氛下，以 FeO 存在， FeO 熔点为 1420°C ；在还原气氛下，以 Fe 存在，Fe 的熔点为 1535°C ；在氧化气氛下，以 Fe_2O_3 存在， Fe_2O_3 的熔点为 1565°C 。此外， FeO 与 SiO_2 形成 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 共熔体，熔点较低，只有 1056°C ，而在氧化气氛中可形成较高熔点的共熔体。因此，灰熔点在弱还原气氛最低，而在氧化气氛中最高。

锅炉炉膛气氛性质有两类：链条炉和煤粉炉前部的局部位置为弱还原气氛，气氛中 O_2 较少，由完全燃烧产物和不完全燃烧产物组成；煤粉炉后部为氧化气氛，由 O_2 和完全燃烧产物组成。

三、升温速度的影响

当升温速度太快时，锥体的实际温度比高温计指示的温度要低，故而使得测定出的熔融温度偏高；当升温速度太慢时，会使测定周期延长。

因此，国家标准《煤灰熔融性的测定方法》中对升温速度作出了规定。必须严格

遵守。

第五节 炉内气氛性质的检查

有两种检查炉内气氛性质的方法，分别为标准锥法和取气分析法。

一、标准锥法

1. 灰熔融性标准样的制备

先选取含 Fe_2O_3 20%~30% 的易熔煤灰，用通气法控制炉内气氛，在强还原性、弱还原性和氧化性气氛中分别测出该煤灰的熔融特征温度。在这种条件下所测出的熔融特征温度即为该标准样的参考值。由于煤灰 Fe_2O_3 的含量较高，对试验气氛较敏感。因此，该煤灰样（标准样）可以很好地反映出炉内试验气氛的属性。

2. 气氛检验

在进行试样测定的同时，测定标准灰样的熔点。如果其 FT 测定值与弱还原性气氛的参考值相差不超过 50°C ，则证明炉内气氛为弱还原性；如超过了 50°C ，则可根据它们与氧化性和强还原性气氛中的测定值的相差情况及刚玉舟内碳的氧化程度来判断炉内气氛。

二、取气分析法

1. 炉内气体的抽取

用 1 根刚玉管从炉子高温带以 $5\sim 7\text{mL}/\text{min}$ 的速度抽取气体。抽气时，可以用小抽气泵，也可以用图 17-6 所示的方法。

使用时，先将取气瓶充满饱和的食盐水。抽气时，将取气瓶上、下方的塞子旋下，使瓶中食盐水慢慢流下，控制流速为 $5\sim 7\text{mL}/\text{min}$ ，这样即可按要求抽取气体了。

2. 气体分析

取出的气体可以用红外气体分析仪等气体分析装置进行分析，也可以用较简单的奥氏气体分析仪进行分析。

当使用奥氏气体分析仪进行分析时，可按如下配置气体吸收液，试剂为三级纯试剂即可。

(1) 用 200mL 水溶 100gNaOH 或 KOH，用来吸收 CO_2 。

(2) 用 200mL 水溶解 32g 焦性没食子酸 [邻苯三酚 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$] 及 60gNaOH 或 KOH，用来吸收 O_2 。

(3) 用 50mL 水溶解 30gCuCl 和 40gNaCl 及 120mL 浓氨水，用来吸收 CO。

(4) 用 200mL 水溶解 40mL 浓硫酸，用来吸收溶液在吸引 CO 时放出的 NH_3 。

(5) 封闭液。可用 10% 的硫酸溶液作为封闭液，并加几滴甲基红。

三、炉内气氛的判断

如在 $1000\sim 1300^\circ\text{C}$ 范围内还原性气体 (CO) 体积分数为 10%~70%，同时在

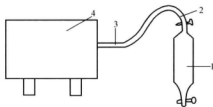


图 17-6 炉内气体抽取装置

1—取气瓶；2—乳胶管；3—刚玉管；4—高温炉

1100℃以下时 CO 和 CO₂ 体积比小于或等于 1, 氧含量小于或等于 0.5%, 则为弱还原性气氛。

第六节 煤 灰 黏 度

一、煤灰黏度的定义

煤灰黏度是指灰在熔融状态下, 液体内部的摩擦系数, 它表示单位面积上的内摩擦力与垂直于层面的速度梯度之比, 单位为帕·秒 (Pa·s) 计算式为

$$\text{灰黏度} = \frac{\text{内摩擦力}}{\text{液层面积} \times \text{速度梯度}} \quad (17-1)$$

灰渣的流动特性是在高温下处于熔融状态, 呈现可塑性, 随温度升高固相向液相过渡, 直到完全流动, 此时, 灰渣的黏度变化慢慢趋向稳定, 黏温曲线转折时的温度称为临界温度, 用 t_0 表示, 与软化温度的关系为

$$t_0 = 0.75ST + 480 \quad (17-2)$$

二、测定原理

测定灰黏度是在一个特殊的高温炉中放一个耐高温的刚玉坩埚, 将灰样放入坩埚中加热使其熔融, 而后在熔融的试样中插入一根耐高温和腐蚀的钼金属圆柱形搅拌浆, 用电动机带动搅拌浆做匀速运动。浸在黏滞熔融灰样中的搅拌浆受到黏滞力的作用, 悬吊搅拌浆的弹性金属丝产生一个扭转角, 当钢丝的扭力矩与灰渣的黏度力矩平衡时, 钢丝、搅拌浆与电动机同步转动, 扭转角不再变化。扭转角可由指针在刻度盘上指示, 在金属丝的弹性范围内和转速恒定的条件下, 扭转角正比于灰的黏滞力, 也就是灰的黏度, 用计算式表示为

$$\eta = k\varphi \quad (17-3)$$

式中 η ——灰的黏度, Pa·s;

φ ——金属丝的扭转角;

k ——仪器常数。

测定灰黏度前, 常用硼酐、硅油或单糖等已知黏度的标准物质分别测定其扭转角, 然后绘制 $\eta-\varphi$ 曲线, 测定灰黏度时只要测定其扭转角 φ , 查 $\eta-\varphi$ 曲线则可得相应的 η 值。

三、测定灰黏度的意义

煤灰黏度表明灰渣在熔化状态时的流动特性, 它是煤灰高温特性的重要测定项目之一。测定煤灰的黏度, 了解灰的黏温特性, 是确定液态排渣炉出口温度的重要依据, 液体排渣炉一般要求灰在炉内完全熔化并具有良好的流动性, 以保证液态熔渣能够流畅地从排渣口流出。根据经验, 灰在 1450℃ 时黏度小于 5.0~10.0 Pa·s, 锅炉能够连续安全运行, 而灰的黏度超过 25.0 Pa·s 时就容易使排渣口堵塞, 造成积渣事故。因此, 测定煤灰黏度是锅炉设计和安全运行的重要依据, 我国的液态排渣锅炉的排渣, 其黏度通常在 10 Pa·s 左右。



第十八章 煤质在线检测技术

第一节 应用煤质在线检测技术的意义

煤质在线检测分析技术应用先进的核发射技术、微波技术、光谱技术完成在线煤质监督,煤质在线检测装置一般安装在皮带等输煤设备上,实时检测煤炭的水分、灰分、发热量等煤质指标。该技术于20世纪的80年代中期在澳大利亚、美国、欧洲等地得到较快的发展,近十年引入我国,初期主要在洗煤厂或选煤厂中应用,在电厂应用较少,目前,已有部分电厂将煤质在线检测分析技术应用到入厂煤和入炉煤的质量在线监督中。煤质在线检测分析技术的应用在生产中具有十分重要的意义,表现在以下几个方面。

一、控制燃料成本

对于一个发电来说,70%~80%的发电成本来自燃料成本。近年来由于煤炭价格不断上升,发电成本越来越高,有些电厂出现了亏损的状况,因此,对入厂煤质量监督显得越来越重要。尽管采、制、化可以获得较高的分析精度,但存在较大采制样误差,给检测结果带来较大的影响,而且要几小时后才能检测出煤质数据。加上在利益的驱动下,一些供煤单位做假手段层出不穷,也对采样的准确性造成很大的影响。如果在入厂煤监督系统中安装了在线检测装置,可以实时了解来煤的煤质情况,对于不符合质量要求的来煤可以立即采用拒收等手段进行控制,可有效抑制做假,提高煤炭贸易的公平性。还可根据锅炉的燃烧特性控制购煤参数,为电厂购煤提供依据,通过对入厂煤质的控制来达到降低燃料成本的目的。

二、控制混煤特性

通过在线煤质分析技术的实时检测分析,可以根据锅炉设计的燃煤特性合理控制混煤的煤种和掺混的比例依据。由于煤炭的资源越来越紧张,电厂有时很难购买到符合锅炉设计燃煤特性的煤种,只有通过混煤掺烧才能达到锅炉设计的需要,此外,还可以通过混煤来掺烧一些劣质煤。因此,混煤已经作为合理使用煤炭资源的有效手段。在线检测技术的应用还能够对整个燃烧过程进行有效监测以确保配煤燃烧效率和污染物的排放达到标准要求。

三、指导运行

煤质在线检测技术能够快速、准确地对入炉煤质量进行实时分析,有效把握和控制煤炭质量。在实际运行过程中,经常发生由于煤质变差或频繁波动而影响运行安全性和经济性的情况。入炉煤的关键质量指标是灰分、水分、挥发分、发热量等,通过实时分析数据,运行人员可以将这些指标作为指导锅炉运行调整的依据,根据经验实时调整燃烧工况,优化制粉系统的运行,合理调整风煤比,优化锅炉燃烧。煤质在线检测技术不单能够分析灰分、水分、挥发分、发热量等常规项目,有些设备还能够分析煤中多种元素及灰成分,并通过灰成分与灰熔融性的相关性来推导灰熔融特征温度,有利于控制煤质对锅炉腐

蚀、污染物排放和结渣的影响。因此,该技术在提高发电的安全性、经济性,以及实现过程控制等方面有十分重要的意义和经济潜力。

第二节 在线煤质检测技术的方法和原理

目前,国内外对煤炭特性指标(包括水分、工业分析、发热量等)在线实时检测方法的研究取得了长足的发展,应用的技术包括微波技术、核技术、光谱技术等,下面对这些技术的测定原理和应用情况进行阐述。

一、微波技术在线测量煤炭水分

该技术主要用于测定煤炭中的水分,它的工作原理是借助微波信号穿透煤炭时,引起自由水分子的旋转,这一效应降低微波的强度和速度,即微波产生衰减和相移,水分仪通过测定微波衰减和相移来测量煤炭中的水分。早期的微波水分仪只能工作在一种频率下,而现在它的工作频率很宽,可抑制由于多次反射而引起的谐振干扰现象,为了避免煤炭厚度和堆积密度变化的影响,加入闪烁计数器和在屏蔽容器内的放射源组成的射线测量质量补偿单元,可在负荷变化的皮带上测量煤炭的水分。微波测水仪可直接安装在皮带上检测,它由微波发射天线、微波接收天线、运算处理装置、显示装置等组成,目前主要的产品有德国 Berthod 公司生产的 LB354 微波测水仪。

二、双能 γ 射线衰减技术

双能 γ 射线测灰仪一般采用镅 (Am-241) 作为低能放射源,采用铯 (Cs-137) 作为高能反射源。低能 γ 射线穿过煤炭时其强度的减弱随物质原子序数的增大而增大。煤炭的组成成分中可燃成分是由 C、H、O 等原子序数较低的元素组成的,而不可燃的灰分则由 Si、Fe、Ca 等原子序数较高的元素组成。于是 γ 射线穿过煤炭层时可燃成分的吸收效应小,而灰分的吸收效应大,而且灰分的含量越高,低能 γ 射线强度减弱程度就越大。 Cs-137 探测器起衡量皮带载重量的作用,其 γ 射线强度减弱程度只与单位面积的质量有关, Am-241 产生的 γ 射线强度减弱程度则既与单位面积的质量有关又与煤炭中的含灰量有关。因此,利用高、低能 γ 射线强度经闪烁探测器测量穿过煤炭后 γ 射线强度的衰减量就可测量煤炭中的含灰量。图 18-1 所示为在煤炭物流上安装的双能 γ 射线测灰仪射源和探测器布置图,除了发射源和探测器整套装置外,还有运算处理装置、显示装置及屏蔽装置等。

三、中子诱发瞬发 γ 射线技术

该技术的测定原理为中子与煤炭中的各种元素的原子核发生包括快中子非弹性散射及热中子的俘获反应等多种形式的核反应,诱发煤炭中各种元素的原子核放射出瞬发 γ 射线,通过测量瞬发 γ 射线的强度来测量煤炭中的灰分含量,图 18-2 所示为中子诱发瞬发 γ 射线原理图。

- (1) 快中子非弹性散射测量煤炭中 C、O 的含量。
- (2) 热中子俘获反应可测出煤炭中的大部分元素的含量,如 Ca、Fe 等。

通过测出煤炭各种元素的含量再进一步计算灰分的含量。

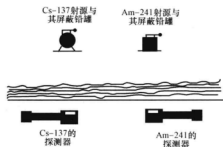


图 18-1 射源及探测器布置图

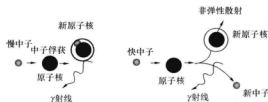


图 18-2 中子诱发瞬发 γ 射线原理图

四、快速 γ 中子活化技术 (PGNAA)

作为发射源的热中子可以激发被测煤炭中各种元素的原子核，使其处于不稳定的高能激发态。当这些高能激发态原子核跃迁到稳定的基态或者较稳定的低能态时就会放出 γ 射线。分析仪根据 γ 射线能谱检测煤炭中的 S、Si、Al、Fe、Ca 等多种元素，由于煤炭中的灰分由煤炭中的各种矿物质组成，因此检测了煤炭中的各种元素，就能得到灰分、挥发分的含量，与微波技术结合测定发热量等指标。如图 18-3 所示。

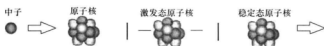


图 18-3 快速 γ 中子活化技术测量原理图

五、借助天然放射性实现在线灰分检测

研究认为燃煤中的矿物质（灰分）比有机质（挥发分、固定碳）含有更多的放射性元素。这些放射性元素可认为是一些小放射源，当它们发射天然 γ 射线与周围的物质发生作用时，天然 γ 射线的能量就向低能方向集聚，从而形成“低能峰”。低能峰的形状与计数和煤炭的成分有关，即与煤炭中具有不同有效原子序数的元素有关，利用这一信息，可对燃煤灰分含量进行测定。该类检测仪器有英国 Brethby Gammatech 公司开发的借助天然放射性实现在线灰分检测的检测仪（简称 NGCQM）。

六、Co 同位素电子对生成型测灰仪

电子对生成型测灰仪的工作原理是 Co 同位素发射的 γ 射线能量强度超过 $1.03 \times 10^6 \text{ eV}$ 时，照射到煤炭上，其矿物质的原子内产生正负电子对。通过 NaI 探测器测量正电子湮灭产生的 γ 射线强度和康普顿效应产生的 γ 射线强度就可以得到灰分含量。图 18-4 所示为电子对生成型测灰仪结构图。

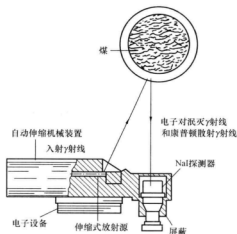


图 18-4 电子对生成型测灰仪结构图

第三节 在线测量方法的比较

以上介绍的几种煤质在线检测技术,目前应用比较成熟的是双能 γ 射线衰减技术、微波技术和快速 γ 中子活化技术。其中快速 γ 中子活化技术是目前国际上较为先进的检测方法,它的测定原理决定了该方法能够实现全元素测定,因此生产中要求检测的特性指标如水分、工业分析、元素分析、发热量、灰成分等该方法均能够检测,为锅炉的运行提供科学依据。与双能 γ 射线衰减技术相比,快速 γ 中子活化技术具有以下特点。

1. 测量精度

双能 γ 射线衰减技术容易受环境条件(温度、湿度)、水分、粒度、皮带上的物流厚度等因素的影响,测量精度达到0.5%~1%,而快速 γ 中子活化技术不受这些因素的影响,因此测量精度更高。

2. 煤种对测量的影响

双能 γ 射线衰减技术受煤种影响较大,该技术对煤中Ca、Fe等元素比较敏感,当煤中这些元素的含量变化较大时,可能造成较大的误差,而快速 γ 中子活化技术不受煤种影响。

3. 防护性能的要求

与 γ 射线相比,中子的穿透力更强,对人体的危害更大,因此对屏蔽防护要求更高,要求采用水、石蜡等含氢物质、镉片和铅片共同组成的屏蔽体进行防护。

4. 检测项目的不同

双能 γ 射线衰减技术只能检测灰分、挥发分、发热量等项目,而快速 γ 中子活化技术不仅能检测上述项目,还能检测煤样或灰分中的各种元素,实现多元素测定。而且,该技术还可以根据灰分中各种元素的含量推导煤灰熔融性,对防止结渣有重要意义。

5. 中子源

大多数快速 γ 中子活化技术分析仪采用同位素中子源,该中子源通常是一种自裂变中子源($Cf-252$),能量可达到2.5MeV,中子的半衰期为2.5年,之后必须更换。中子源的屏蔽采用C、H物质,而且造价高,目前,中子源也采用14MeV的中子管,以脉冲的形式工作,与原来使用的中子源相比,关断后无放射性,但寿命较短,通常只有4000h。

第四节 煤质在线测量技术在国内外的应用情况

一、煤质在线测量技术在国内外的应用情况

在20世纪80年代,煤质在线检测技术已经开始在电厂试验,但未有商业运作。该技术真正得到快速发展源于环境保护的需要,20世纪80年代后期,美国公布了一系列严格的环境保护法规,于是在1990年,美国的一些电厂开始安装Gamma-Metrics煤质在线检测装置,通过煤质在线检测装置的应用,可达到以下几个目标:

(1) 避免 SO_2 超标,符合排放标准。

(2) 通过配煤, 扩大煤种的选择范围。

(3) 优化燃烧效率, 提高发电的安全性和经济性。

鉴于该项技术的快速发展, 各国的标准委员会也开始着手制订煤质在线检测技术的标准, 相信将来会有更好发展。

二、煤质在线测量技术在国内的应用情况

电厂的煤质在线检测技术主要应用于两个方面: 一方面是安装在入炉煤的输煤皮带上对入炉的煤质进行实时检测, 指导燃烧调整和混配煤; 另一方面是安装于入厂的输煤皮带或者火车、汽车采制样机的给料机皮带上, 实时检测入厂煤的质量, 控制来煤质量, 杜绝作假, 还可指导按质分堆堆放, 以利于混配掺烧。表 18-1 所示为国内的一些电厂应用在线检测技术的情况。

表 18-1 国内的一些电厂应用在线检测技术的情况

电厂名称	设备型号	应用原理	测定指标
山西阳光发电有限公司	TN-2000	双能 γ 射线	入炉煤灰分、发热量、煤量
山西柳林发电有限公司	TN-2000	双能 γ 射线	入炉煤灰分、发热量、煤量
云南小龙潭电厂	TN-2000	双能 γ 射线	入炉煤灰分、发热量
华能榆社电厂	DK-H	双能 γ 射线	入炉煤灰分、发热量
上海石洞口二厂	LB420、LB356	双能 γ 射线、微波	入炉煤灰分、水分
山东黄台电厂	MJA	中子诱发瞬发	工业分析、元素分析、灰成分
山东潍坊电厂	MJA	中子诱发瞬发	工业分析、元素分析、灰成分
山东莱城电厂	MJA	中子诱发瞬发	工业分析、元素分析、灰成分
洛阳龙羽电厂	CQM	快速 γ 中子活化技术	入厂煤水分、灰分、发热量、灰成分

1. 微波水分仪的应用情况

微波水分仪在国内尚未有成型产品, 主要以国外的产品为主, 例如上海石洞口二厂投运的是德国 BERTHOLD 公司生产的 LB354 型水分仪, 与 LB420 型的灰分测定仪配套使用。仪器由微波发射天线、微波接收天线、运算处理装置、显示装置等构成, 可直接安装在皮带上。

2. 双能 γ 射线煤质在线检测装置应用情况

双能 γ 射线在线检测装置在国内各电厂的应用比较广泛, 国内外生产该类仪器的厂家也比较多。目前生产双能 γ 射线测灰仪的主要厂家有澳大利亚 Scantech 公司的 COALSCAN3500 型、德国 Berthod 公司的 LB420 型、美国 Science Application 公司的 Model 400 型, 国内西安 262 厂生产的 FJ-2821 型和 XH-5220 型, 以及西安天能公司生产的 TN-200 型等。山西阳光发电有限公司和山西柳林发电有限公司均安装了西安天能公司生产的 TN-200 型双能 γ 射线在线检测装置, 安装位置在入炉煤皮带上, 检测项目为灰分、水分、发热量、煤量等, 并实现了联网数据传输。双能 γ 射线在线检测装置在应用上

所受的影响因素比较多,归纳如下:

(1) 环境的影响。温度、湿度直接影响测定的精确度,特别是温度影响了探测器的倍增系数和分辨率,设备要求的环境温度为 $5\sim 35^{\circ}\text{C}$,而且机械震动对探测器也有影响。

(2) 煤的粒度和质量厚度的影响。双能 γ 射线在线检测装置在通过透射煤层后是通过 γ 射线的质量衰减系数来确定灰分含量的。透过煤层的 γ 光子与该 γ 射线光束的质量厚度有关,在实际应用中,煤流的煤颗粒是不均匀的,而且颗粒之间的间隙也是随机的,因此,煤流不同位置的质量厚度也是不一样的。因此,虽是同一种煤质,但煤的粒度和质量厚度的变化也会造成测量值的差异。在线检测装置在煤层质量厚度较小时,其灵敏度随质量厚度的增加而增加,当质量厚度为 $5\text{g}/\text{m}^2$ 时最大,此后随质量厚度的增加灵敏度缓慢下降,如果煤层太薄,就会出现较大的偏差。

(3) 水分的影响。对中、高灰分含量的煤来说水分增加会引起灰分测定值偏低,因此,水分变化较大时应予以校正。

(4) 煤中各种元素含量的影响。煤中的 Si、Al、S、Fe 等元素影响 γ 射线的质量吸收系数,进而影响灰分值的准确性,特别是 Fe、S 元素对 γ 射线衰减影响十分明显。有研究人员做过此类试验,发现煤中 FeS 的含量每增加 1%,灰分的测定值增加 3.37%,可见各元素含量对测定的影响非常大。

3. 中子诱发瞬发煤质在线检测装置应用情况

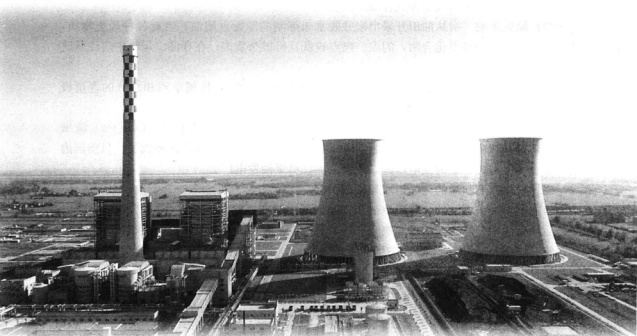
南京大陆中电科技股份有限公司生产的 MJA 型煤质在线检测装置就是采用此类技术的。国内已有黄台电厂等 11 家电厂安装了双能 γ 射线煤质在线检测装置,整套系统由元素分析装置、工业分析软件、水分仪等组成。设备包括中子煤质分析仪、微波水分仪、煤层限高器、电子控制柜、计算处理柜等,该装置中子源采用电子式中子源。

4. 快速 γ 中子活化技术 (PGNAA)

目前此类技术的较为典型的产品有美国 Gamma-Metrics 公司生产的 CQM、ECA、1812C 型等一系列产品。CQM 内置微波水分仪,分析仪从采样系统获得煤样,控制通过分析仪的煤流测定主要参数。ECA 是跨带式在线分析仪,实时分析输送煤的组成成分,可以测定灰分、全硫、发热量及 SO_2 的排放量。目前,已有 30 余台 CQM、10 余台 ECA、80 余台 1812C 装置正在使用,但主要在国外,国内业绩较少,目前只有洛阳龙羽电厂将该设备安装在汽车采制样机的给料机皮带上,分析项目包括水分、灰分、发热量、灰成分等。

第三篇

燃料油的计量与质量检验技术



第十九章 燃料油的分类、特性及基准换算

燃料油是石油产品中的一类,包括发电用的燃料油和点火用的燃料油。发电用的燃料油来源为原始重油或者由传统原油提炼轻质油后剩余的常压油、减压渣油、裂化渣油、裂化柴油、催化柴油等。原始重油是从地质原油中开采出来的重质油,例如奥里油、加拿大沥青等,它们的特点是分子量大、黏度大、难挥发、密度大,密度在 $0.82\sim 0.95\text{g}/\text{cm}^3$,有的达到 $1.00\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。此外,燃料油还有硫含量、金属含量、酸含量、氮含量比较高的特点。点火用的燃料油一般可用轻柴油或者流动性较好的重油。

第一节 普通燃料油的分类与特性

一、火电厂常用燃料油

用于锅炉燃烧的燃料油包括渣油、裂化重油、燃料重油、原始重油、轻柴油、奥里乳化油等,本节主要介绍普通燃料油。各种油的情况如下:

(1) 渣油。主要来源于减压蒸馏塔底部的残油,主要成分是重质高分子烃类和大量的胶质物质,硫分含量一般比原油多,不含碳质素,不易发生雾化喷嘴结焦或堵塞。

(2) 裂化重油。来源于石油裂化后的残留物,化学成分包括高分子烃类结合的产物(胶质和沥青质),此外还含有部分未分解的石油产品。黏度较渣油小,但易发生雾化喷嘴结焦或堵塞。

(3) 燃料重油。燃料重油是渣油与裂化重油或蜡油调制而成的混合油品,可以根据锅炉的要求按不同比例制成多种混合油品。

(4) 原始重油。指从油田开采出来并脱水未炼制的原始重质油,含有各种烃类物质,其中还有低分子的烃类化合物,闪点、燃点较低且机械杂质多,在存储、运输中应注意防火及输油系统的防堵等。

(5) 轻柴油。是继煤油之后的馏分,闪点只有 $50\sim 60^\circ\text{C}$,机械杂质和水分的含量极低,硫分低于 1% ,电厂一般将其作为点火或辅助燃料使用。

(6) 奥里乳化油。奥里乳化油是以产于南美洲委内瑞拉奥里诺科河(Orinoco)流域的一种环烷基超重质原油(国外称之沥青)为原料,加乳化剂和水乳化而成的。目前国内第一家燃烧奥里乳化油的发电厂是广东省的湛江奥里油发电厂。

二、发电用燃料油的化学组成与特征指标

普通燃料油由石油的裂化残渣油和直馏残渣油制成,它是石油在分馏出汽油、煤油、柴油后从重油中分离出来较重的剩余产物,其特点是黏度大,常温下流动性很差,含非烃化合物、胶质、沥青质多。表 19-1 和表 19-2 所示分别为国产燃料油和进口燃料油的一些质量指标。

表 19-1

SH/T 0356—1996 燃料油主要技术要求

项 目	质 量 指 标							
	1号	2号	4号轻	4号	5号轻	5号重	6号	7号
闪点(闭口)(℃)不 低于	38	38	38	55	55	55	60	—
闪点(开口)(℃)不 低于								
运动黏度 (mm ² /s) 40℃不小于 不大于 100℃不小于 不大于	1.3 2.1 — —	1.9 3.4 — —	1.9 5.5 — —	5.5 24.0 — —	— — 5.0 8.9	— — 9.0 14.9	— — 15.0 50.0	— — — 185
10%蒸余物残留(%, V/V)不大于	0.15	0.35	—	—	—	—	—	—
灰分(%, V/V)不 大于	—	—	0.05	0.10	0.15	0.15	—	—
硫含量(%, V/V)不 大于	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—
密度(20℃)(kg/dm ³) 不小于 不大于	— 846	— 872	872 —	— —	— —	— —	— —	— —
倾点(℃)不高于	-18	-6	-6	-6	—	—	—	—

表 19-2

进口 180CST 燃料油质量标准

项 目	限 度	检 验 方 法
密度(15, kg/L)	不高于 0.985	ASTM D1298
运动黏度(50, CST)	不高于 180	ASTM D445
灰分(m/m, %)	不高于 0.10	ASTM D482
残碳(m/m, %)	不高于 15	ASTM D189
倾点(℃)	不高于 24	ASTM D67
水分(V/V, %)	不高于 0.5	ASTM D65
闪点(开口,℃)	不高于 66	ASTM D63
含硫(m/m, %)	不低于 3.5	ASTM D4294/D1552
总机械杂质含量(m/m, %)	不高于 0.10	ASTM D4870
钒含量(10 ⁻⁶)	不高于 150	ICP

三、发电用燃料油的分类方法

我国发电用的燃料油既有国产油也有进口油, 国产燃料油主要是原油在炼油工艺过程中的成品油(如重油), 而进口的燃料油, 既有重油又有通过对劣质原油进行加水乳化的乳化油(如奥里油)。

重油是炼油工艺过程中最后的一种产品, 产品质量控制有着较强的特殊性。最终燃料

油产品形成受到原有品种、加工工艺、加工深度等多种因素的制约。根据不同的标准,重油可进行如下分类:

(1) 根据出厂时是否形成商品量,燃料油可以分为商品燃料油和自用燃料油。商品燃料油指在出厂环节形成商品的燃料油;自用燃料油指用于炼厂生产的原料或燃料而未在出厂环节形成商品的燃料油。

(2) 根据加工工艺流程,燃料油可以分为常压重油、减压重油、催化重油和混合重油。常压重油指炼厂常压装置分馏出来的重油;减压重油指炼厂减压装置分馏出来的重油;催化重油指炼厂催化、裂化装置分馏出来的重油(俗称油浆);混合重油一般指减压重油和催化重油的混合。

(3) 根据用途,燃料油可分为船用燃料油、炉用燃料油(重油)和其他燃料油。

国产燃料油的牌号划分比较复杂,我国过去的燃料油行业标准采用恩氏黏度(80℃、100℃)作为质量控制指标,用80℃下的运动黏度来划分牌号将重油分为20、60、100、200号4个牌号,牌号的数目约等于该油在50℃时的恩氏黏度。为了与国际接轨,中国石油化工总公司于1996年参照国际上使用最广泛的燃料油标准——美国材料试验协会(ASTM)标准ASTMD396—1992燃料油标准,制定了我国的行业标准SH/T 0356—1996。进口燃料油的牌号主要是根据50℃时的运动黏度来分类的,分别为50℃时运动黏度大于或等于180mm²/s和50℃时运动黏度大于或等于380mm²/s两大类,即180和380号两类。我国的燃料油牌号也是以运动黏度来划分的,根据国家行业标准SH/T 0356—1996的要求分类见表19-3。1号油和2号油是馏分燃料油,适用于家用或工业小型燃烧器;4号轻油和4号燃料油是重质馏分燃料油或是馏分燃料油与残渣燃料油混合而成的燃料油;5号轻油、5号重油,以及6号油和7号油是黏度和馏程范围递增的残渣燃料油,为了装卸和正常雾化,在温度低时一般都需要预热。我国使用最多的是5号轻、5号重、6号和7号燃料油。

表 19-3

SH/T 0356—1996 燃料油主要技术要求

项 目	质 量 指 标							
	1号	2号	4号轻	4号	5号轻	5号重	6号	7号
运动黏度 (mm ² /s)								
40℃不小于	1.3	1.9	1.9	5.5				
40℃不大于	2.1	3.4	5.5	24.0				
100℃不小于	—	—	—	—	5.0	9.0	15.0	—
100℃不大于	—	—	—	—	8.9	14.9	50.0	185

第二节 奥 里 油

奥里乳化油是以产于南美委内瑞拉奥里诺科河(Orinoco)流域的一种环烷基超重质原油(国外称之为沥青)为原料,加乳化剂和水乳化而成的,其中水是连续相,油为分散相,形成“水包油”状态。已探明储量约为12 000亿桶(相当于世界石油储量的50%),

其中按现有技术可开采加工的数量为 2670 亿桶。

这种超重质原油的成分接近沥青，常温下流动性差、黏度大，常温下的黏度大于 $8 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。与其他矿物相比，奥里油含有大量的 S、V 和 Ni 等元素，很难用常规的方法开采、装卸、提炼、运输，只有通过乳化后，改变其流动特性，才能够正常开采、运输，这也是其他很多超重质原油的处理方法。

一、奥里油的生产加工过程

1. 奥里油的组成及特征指数

奥里油是由 70% 的奥里诺科沥青、30% 的淡水，再加入 0.15% 表面活性剂，经机械混合而成的水包油乳化液，是一种非牛顿流体油品，英文名为 Orimulsion。其特征是超重质原油被乳化剂包裹，水为连续相，油为分散相，从而使原来的油与油之间的摩擦转为水与油之间的摩擦，黏度大大降低。乳化剂是一种广泛运用在化妆品和室内清洁剂中的表面活性剂，为增强乳化液的稳定性，其中还加入了一乙醇胺。

奥里诺科沥青是一种高黏度的超重质原油，类似一种胶状体，无法直接使用，经过乳化处理后形成水包油乳状液，成为奥里油，其总体黏度大大降低，可满足燃料油输送雾化要求。该项技术是由委内瑞拉国家石油公司下属的研发集团（Intevep）在 20 世纪 80 年代开发成功的，目前年产量为 600 万 t。

奥里油的油滴被表面活性剂包围形成亲水界面薄膜，沥青油颗粒一般在 $10 \mu\text{m}$ 左右，奥里油与燃料油（重油）品质如表 19-4 所示。

表 19-4 奥里油与燃料油（重油）品质指标

项 目	单 位	实测值	奥里乳化油（委内瑞拉）		燃 料 油
			典型值	范围	
高位发热量	$(\text{kJ/kg}) \times 10^{-3}$	30.13	29.90	29.00~31.00	42.10
低位发热量	$(\text{kJ/kg}) \times 10^{-3}$	27.87	27.60	27.00~29.00	40.10
颗粒直径	$\text{m} \times 10^6$	8.58	10.00	8.00~15.00	
灰分	%	0.22	0.20	0.12~0.20	0.10
含水量	%	28.6	29.3	27.0~30.0	0.2
密度(20℃)	$(\text{kg/m}^3) \times 10^6$	1.009	1.010	0.990~1.020	0.995
凝点	℃	-1	3	2~4	
开口闪点	℃	172	120	120~125	
C	%	62.57	60.00	55.00~62.00	
H	%	7.48	7.30	10.00~12.00	10.00
N	%	0.00	0.50	0.40~0.55	0.40
S	%	2.86	2.70	2.70~2.90	2.00~3.00
Na	$(\text{kg/kg}) \times 10^{-6}$	25.8	30.0	15.0~50.0	10.0~50.0
Mg	$(\text{kg/kg}) \times 10^{-6}$	268	350	300~450	<10
V	$(\text{kg/kg}) \times 10^{-6}$	295	300	270~340	50~300
Ni	$(\text{kg/kg}) \times 10^{-6}$	85.4	70.0		10.0~60.0

2. 生产与加工过程

在开采奥里诺科沥青的过程中，先向井下注入蒸汽和乳化添加剂对原油进行原级乳

化,使超重质原油过热稀释,黏度降低,并初步混合达到原级乳化,再通过泵将原油抽到地面。从源头开采的重质原油经过脱汽处理后泵送到位于奥里诺科中心地区 Morichal 的奥里油加工厂,在那里同时还要对重质原油进行脱盐处理。油井产出的重油含水量为 20%,水中含盐量为 2%~3%,而要求产出的乳化油含盐量小于 0.08%,所以必须进行脱水脱盐处理。脱水处理主要通过化学沉降法,而脱盐则通过多段电脱盐器,将原级乳化油中的含盐污水分离出来。然后在一定的压力下,重质原油经过一系列的动态和静态研磨混合加工,再加表面活性剂和纯净水,形成一种非常稀的水包油乳液,最后奥里油在加工厂进一步精制并通过生物脱硫工艺脱硫。奥里诺科沥青加工后以极细小的颗粒悬浮在乳化液中,从而使奥里油在常温下方便输送和使用。成品奥里油输送到 370km 外的加勒比海储存库,再由此通过油轮送到世界各国,另一条输油通道是送到 Punta Cuchillo 码头由小型油轮外运。奥里油的加工流程见图 19-1。

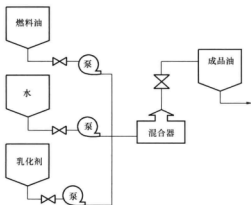


图 19-1 奥里油的加工流程

二、奥里油在电力行业的应用

奥里油发电已在南海电厂、胜利电厂、上海石化总厂热电厂、湛江奥里油发电厂得到应用,其中湛江奥里油发电厂是全球第一个专门设计的以燃用奥里油发电的电厂。并且由于奥里油价格较低,相对于燃煤及燃重油的电厂来说,燃用奥里油可以取得较好的经济利益。

三、奥里油的使用与对环境的影响

1. 奥里油的优良特性

由于奥里油含有一定的水分,因此在燃烧时会发生有利于燃烧的微爆,而且燃烧火焰短,燃烧透彻;奥里油的燃烧温度比重油低 150℃,有利于实现低 NO_x 燃烧;灰中含有重金属,因此静电除尘效果好;闪点高,着火困难,防火防爆要求不高;密度与水相近,储油罐不必设脱水设备;奥里油经乳化后黏度降低,流动性好,便于储运,耗能低。

2. 奥里油的不良特性

(1) 含水量高,造成热值下降,消耗量增加。由于油中的水分多,造成烟气的排放量增加,炉膛和锅炉尾部断面的尺寸加大,锅炉成本加大,同时也加大了锅炉的排烟热损失,锅炉热效率下降;含水量多,着火困难,炉膛温度需提高;烟气的分压加大,导致烟气的露点温度提高,尾部烟道受热面易受低温腐蚀;含水量多还导致需要轻油点火和低负荷稳燃。

(2) 含硫量高,可达到 2% 以上,燃烧生成大量的 SO₂ 和少量 SO₃, SO₃ 与水蒸气形成 H₂SO₄, 使烟气的露点温度提高,造成低温腐蚀,此外 SO₃ 在高温腐蚀中还起触媒作用。大量的 SO₂ 排放到空气还会造成严重的污染。

(3) 含 V、Na 多,虽然 V、Na 不是腐蚀剂,但它在金属的氧化过程中起触媒催化作

用,易造成金属的高温腐蚀,而且易生成矾酸盐共晶体 $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ 。该晶体熔点低,黏度大,易黏结在金属表面,破坏金属保护膜,加剧腐蚀,一般采用加镁的技术来防止腐蚀。

(4) 奥里油燃烧生成的灰细而黏,易黏结在受热面上,造成高、低温受热面的积灰严重,影响传热。同时,生成的灰渣还会占据烟道,增大排烟阻力,又与腐蚀互为依存,互相促进。

四、奥里油的分类

奥里油分为 100 和 400 号两种牌号,其中 100 号为早期产品。100 号奥里油是在乳化过程中加入 0.1% 的壬基苯酚乙氧基化物 (NPE) 作为表面活性剂加工而成的,由于其含硫且含其他污染物较多,向大气排放的污染物多,因而被认为是“最差的燃料油”。特别是其表面活性剂会对野生动物和水体产生污染,1999 年后被弃用。400 号奥里油是采用 0.13% 三环醇乙氧基化物和 0.03% 的单乙醇胺作为表面活性剂加工而成的,其环保性能大大改善。400 号奥里油由于排放的污染物大大降低,因而得到广泛应用。两种油品的化学和物理性能见表 19-5 和表 19-6。

表 19-5 奥里油的元素组成

型号	非金属元素 (%)					金属元素 (mg/L)				
	C	H	N	O	S	V	Na	Mg	Ni	Fe
100 号	60.2	10.46	0.35	26.04	2.85	<360	<30	<20	59	22
400 号	60.1	10.10	0.50	26.40	2.85	<360	<30	342	69	12

表 19-6 400 号与 100 号奥里油的物理特性

项 目	400 号奥里油	100 号奥里油
含水量 (%)	29.8	29.8
沥青微滴的平均尺寸 (μm)	10	12
滴径大于 $150\mu\text{m}$ 的质量分数 (%)	0.5	0.7
动力黏度 (30°C , 20s^{-1}) ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	≤ 500	≤ 1200
动力黏度 (100°C , 20s^{-1}) ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	≤ 400	≤ 750
平均密度 (15°C) (g/cm^3)	1.009~1.013	1.009~1.013
闪点 ($^\circ\text{C}$)	~ 120	~ 120
倾点 ($^\circ\text{C}$)	3	3
净热值 (MJ/kg)	26.9~29.1	26.9~29.1
总热值 (MJ/kg)	29.1~30.9	29.1~30.9
灰分质量分数 (%)	≤ 0.1	≤ 0.25

400 号奥里油与 100 号奥里油相比在物理化学性能方面有以下优点:

(1) N 元素的含量减少,有利于减少 NO_x 的排放。

(2) 灰分含量、粉尘的排放量,以及炉内积灰减少。

(3) 不再含有用于防止高温腐蚀的添加剂 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$,而是在燃烧过程中由用户决定是否喷入。

(4) 黏度降低而且小滴径的乳化油所占比例高,更有利于雾化。

第三节 燃料油的基准

一、基准的含义和表示方法

基准是指燃料油(包括奥里油)所处的状态或按需要而规定的成分组合,一般常用的基准有四个,分别为收到基、空气基、干燥基及干燥无灰基,表示方法是特征指标加上表 19-7 所示的下标。

表 19-7 燃料油(包括奥里油)基准的表示方法

基准名称	代表符号	基准名称	代表符号
收到基	ar	干燥基	d
空气干燥基	ad	干燥无灰基	daf

重油、渣油或奥里油一般是采用未脱水的样品进行试验的,因此,其收到基和空气干燥基是一样的;而轻柴油由于含水量极少,因此,收到基、空气干燥基和干燥基基本是一致的。

二、基准的分类

收到基是指收到油时所处的状态,而空气干燥基是指测定油各个特征指数时所处的状态,干燥基是指除去油中所有水分的油所处的状态,干燥无灰基是指不计算灰分和水分的油所处的状态。实验用的油一般为未脱水的样品,因此其收到基与空气干燥基意义是一致的。

燃料油的各个特征指标用不同的基准来表示时,同一特征指标用不同的基准来表示会有不同的结果。除水分外,以收到基表示的同一特征指标最小,空气干燥基次之,干燥无灰基最大。各个特征指标表示一定要表明基准,否则无可比性,不能直接反映油的真实质量。

油中各种成分以质量分数表示其和为 100,由于油与煤不同,工业分析不存在挥发分和固定碳两个组分,而且收到基和空气干燥基是一样的,同时,油中的不可燃硫含量极少,因此,各个基准可用元素分析的方法表示如下:

$$\text{空气干燥基: } M_{ad} + A_{ad} + C_{ad} + H_{ad} + N_{ad} + O_{ad} + S_{c,ad} = 100 \quad (19-1)$$

$$\text{干燥基: } A_d + C_d + H_d + N_d + O_d + S_{c,d} = 100 \quad (19-2)$$

$$\text{干燥无灰基: } C_{daf} + H_{daf} + N_{daf} + O_{daf} + S_{c,daf} = 100 \quad (19-3)$$

三、基准之间的换算

不同基准之间的换算按式(19-4)计算,由于一般情况下,收到基和空气干燥基是一样的,因此,收到基与空气干燥基之间的换算不列入其中。

$$Y = kx \quad (19-4)$$

式中 Y——同一特征指数换算到某一基准后的数据;

x——同一特征指数已知基准的数据;

k——换算系数,见表 19-8。



从以上的表达式可看出,各个基准之间的差别主要是水分和灰分,例如空气干燥基与干燥基相差水分。各个基准之间的换算有一定的规律。首先,同一组分的不同基准之间的数值大小顺序为干燥无灰基>干燥基>空气干燥基,按此顺序换算,乘以的系数小于1,反之,乘以的系数大于1,小于1的系数是 $(100 - \text{相差的组分})/100$,反之,为 $100/(100 - \text{相差的组分})$ 。

表 19-8

油中不同基准的换算系数

已知基 \ 换算后基	空气干燥基	干燥基	干燥无灰基
空气干燥基	1	$\frac{100}{100 - M_{ad}}$	$\frac{100}{100 - M_{ad} - A_{ad}}$
干燥基	$\frac{100 - M_{ad}}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A_d}$
干燥无灰基	$\frac{100 - M_{ad} - A_{ad}}{100}$	$\frac{100 - A_d}{100}$	1

第二十章 燃料油质量监督及计量

第一节 燃料油质量监督

一、燃油电厂的生产情况

燃油电厂是通过燃烧燃料油获取热能的生产单位，其燃油系统主要由卸油泵、油库、入炉油泵及加热器等组成，燃油在锅炉中的燃烧过程大致可分为以下四个过程：

- (1) 将燃料油预热到某个温度，使其黏度达到 $11.5 \sim 27.7 \text{ mm}^2/\text{s}$ ，然后由燃烧器喷入炉内，被雾化成细小的油粒，并且吸收炉内热量而使温度上升。
- (2) 当细小油粒温度上升到 200°C 左右时，油粒汽化。
- (3) 上升到 300°C 左右时开始发生氧化反应。
- (4) 上升到 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 时被氧化的油汽开始裂解并进行燃烧，放出大量热量，同时产生少量的灰分和烟气。

二、燃油质量监督

燃油质量直接关系到燃油电厂的安全经济运行，做好燃油质量监督是电厂燃料管理的一个重要环节。燃油质量监督包括对入厂油和入炉油的质量监督。

1. 入厂油的质量监督

入厂油质量监督的任务是根据供油合同，对来油进行采制样和化验，监督油的质量是否符合合同的要求。目前，大部分电厂也以到港油的检验质量进行计价。根据来油的运输工具，可分为管道、运油车和油罐的采样等，在运油车和油罐上的采样，主要采用底部加重并带有活塞的铜制采样器。采样时，把采样器的活塞塞紧，将采样器沉到要采样的深度，再通过链子将活塞拔开，装满油后提出液面，倒入无水的干净容器。而管道的采样主要是带斜口或弯头的采样管接到输油管道的合适位置，将油通过采样管流到容器中，具体的采样方法见有关标准。入厂油的数量验收通过石油尺或管道上的流量计进行计量。

对入厂油的质量检验基本要求如下：

- (1) 对每一批油进行黏度、闪点、密度、硫分、水分和发热量的测定。
- (2) 每一年，进行一次综合油样品的元素分析。
- (3) 对于新油除上述的油质指标外，还要化验机械杂质、凝点、燃点、灰分，并进行元素分析。同时，还要测定不同温度下燃油的黏度，绘制黏度—温度曲线，为燃油加热及雾化提供技术依据。

2. 入炉油的质量监督

入炉油的质量监督是根据机组的设计，为生产提供合格的燃料油。对入炉油进行质量监督一方面保证机组的安全生产，另一方面为计算电厂的重要经济指标——标准油耗提供数据。入炉油的数量验收通过管道上的流量计进行计量。入炉油的采样在入炉油泵之后的

管道中采取, 对入炉油的质量检验基本要求如下:

- (1) 每天至少对入炉混合样进行黏度、闪点、密度、硫分、灰分、水分和发热量的测定。
- (2) 每年或每半年对入炉混合样进行油、灰的全分析。
- (3) 入炉油的质量变化频繁, 则应增加检测频率。
- (4) 对不同质量的油, 还要化验机械杂质、凝点, 并进行元素分析。此外, 还要测定不同温度下燃油的黏度, 绘制黏度—温度曲线。

3. 储油罐监督

电厂的燃料油在未进入锅炉之前, 一般是用大型的储油罐进行储存的, 这些储油罐一般露天存放, 特别是轻质油在夏天应做好降温措施防止爆炸, 冬天则应防止重油凝固。一般来说, 储油罐都有专门的蒸汽加热装置, 因此, 做好油温监控也是一个重要环节。

第二节 燃料油的计量

一、燃料油质量的计算

重油的质量、密度和体积的关系式为

$$m = \rho V \quad (20-1)$$

式中 ρ ——物品的密度;

V ——物品的体积。

由此可见燃料油的计量包括密度测定和体积测量, 最后是计算。

二、燃料油密度的测定

燃料油的密度通过取样进行测定, 测定液体密度的方法通常有密度计法和密度瓶法, 这一部分的内容在后面的章节进行详述。测定密度时温度根据测定重油的黏稠情况略有不同, 黏稠的物品其测定温度较高。同时, 测定重油体积时的温度也不同, 而物品的密度和体积在不同的温度下是不同的, 因此, 计算重油的质量都是将其密度和体积换算成同一温度下的值才能进行计算, 按国际惯例都是换算到 20℃。所以应先测定某一温度下的密度再进一步换算为 20℃下的密度, 重油的密度换算一般查 59B 石油产品密度换算表。

三、燃料油体积的测定

物品的体积测定方法主要有两种, 一种方法是通过管道上的流量计进行检测, 另一种方法是用尺子丈量 (是一种前端带有重锤的尺子, 俗称石油尺)。在油罐或者槽车上等检测重油的体积时, 重油的实际体积是检测到的体积减去底部游离水的体积, 而在油轮上检测重油的体积时, 除减去其底部游离水的体积外还必须再加上浸在油液面下卸油管线上的油体积, 浸在油液面下卸油管线上的油体积由船舱的容积表查出。石油尺丈量的方法是往运输液体燃料的罐或船舱垂直放入石油尺, 量出未装燃料部分的高度 (也称为空高), 再将罐或船舱总高度减去空高, 得出装燃料部分的高度, 查罐或船舱的容积表, 得出燃料的体积。每个罐或船舱的容积表都是不同的, 而且装液体的燃料罐或船舱在比较高的温度下长期使用会变形, 罐或船舱的金属材料在不同的温度条件下的膨胀系数也不同, 对容积计

算会产生影响,因此,计量部门应每年对罐或船舱的容积进行计量校核。

四、计算示例

为了便于说明液体燃料的计量方法,摘录以下数据:产品标准密度表(见表 20-1,部分摘录)、某一装重油的油罐容积表(见表 20-2 和表 20-3,部分摘录)、静压力表容积修正表(见表 20-4)、体积修正表(见表 20-5),并举例进行说明。

【例 20-1】 某一油罐取回的样品在 60℃ 条件下,测得其视密度为 0.967 6g/cm³,油温为 91.02℃,空尺读数为 11.113m,罐高为 17.911m,求罐中的储油质量。

解: (1) 将视密度换算为 20℃ 下的标准密度。由于产品标准密度表中没有视密度 967.6kg/m³ 一栏,它处于 967.0~969.0kg/m³,查表知视密度 967.0kg/m³ 对应标准密度为 993.3kg/m³,视密度 969.0kg/m³ 对应标准密度为 995.3kg/m³。采用内插法知视密度每变化 1.0kg/m³ 对应标准密度变化量为

$$k = \frac{995.3 - 993.3}{969.0 - 967.0} = 1.00$$

那么该油的标准密度为

$$\rho_{20} = 993.3 + (967.6 - 967.0) \times 1.00 = 993.9\text{kg/m}^3 = 0.9939\text{g/cm}^3$$

(2) 计算罐中的容积。重油在罐中的高度 $h = 17.911 - 11.113 = 6.798\text{m}$ 。

1) 知道重油的高度之后可查油罐容积表得出在相应高度下及 20℃ 温度下的容积,查表分三个步骤:①查油高 67dm 相应的容积,查表 20-2 得到相应容积为 8 538 989dm³;②查油高小数点后第一位数相应的容积,查表 20-3 得出 0.9dm 相应的容积为 115 911dm³;③查油高小数点后第二位数相应的容积,查表 20-3 得出 0.08dm 相应的容积为 10 303dm³。

将以上 3 个容积相加得出油高 67.98dm 相应的容积为 8 665 203dm³。

2) 将查表容积加上由于罐材高温线膨增加的容积,即

$$V_t = V_b[1 + 3a(t - 20)] \quad (20-2)$$

式中 V_t ——在温度 t ℃ 下的容积, dm³;

V_b ——查容积表得到 t ℃ 下的容积, dm³;

a ——罐材线膨系数,取 0.000 012/℃;

t ——油温,℃。

对于本例, $V_{60} = 8\,665\,203 \times [1 + 3 \times 0.000\,012 \times (60 - 20)] = 8\,677\,680\text{dm}^3$

3) 将温度 t ℃ 下的容积换算为 20℃ 的标准容积,即

$$V_{20} = (V_t + P_1\rho_{20})\text{VCF}_{20} \quad (20-3)$$

式中 V_{20} ——20℃ 下的标准容积;

V_t ——在温度 t ℃ 下的容积;

ρ_{20} ——20℃ 下的标准密度;

P_1 ——静压力容积修正系数;

VCF₂₀——容积修正系数。

静压力容积修正系数查表及计算采用内插法，见表 20-5，本例油高为 6.798m，落在 6.7 与 6.8 之间，分别查出各自的静压力容积修正值为 3291dm³ 及 3390dm³。

本例的静压力容积修正值为

$$P_1 = 3291 + (3390 - 3291) \times \frac{6.798 - 6.7}{6.8 - 6.7} = 3388\text{dm}^3$$

从数学的角度来分析有助于理解内插法的应用，如表 20-4 所示油高的数据越大其静压力容积修正值就越大，也就是说 6.798 的静压力容积修正值处于 6.7 和 6.8 的静压力容积修正值之间。由表 20-4 还可知油高与静压力容积修正值并不存在线性关系，它们之间的二元数组的关系可以是复杂的曲线关系，但是把它们分成若干个小区间，在这些小区间内它们之间的关系就趋向于线性关系。

当实测油高 x 处于 $[x_1, x_2]$ 时，那么通过查出 $[x_1, x_2]$ 相应静压力容积 $[y_1, y_2]$ ，则实测油高 x 相应静压力容积 y 用内插法的计算式为

$$y = y_1 + (y_2 - y_1) \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \quad (20-4)$$

式中 y ——待求的静压力容积修正值；

y_1 ——查表得到油高下限对应的静压力容积修正值；

y_2 ——查表得到油高上限对应的静压力容积修正值；

x_2 ——所处区间油高上限；

x_1 ——所处区间油高下限；

x ——实测的油高。

密度或体积修正系数的内插法计算式与式 (20-4) 一致。容积修正系数可从表 20-5 查到并采用内插法计算，容积修正系数与油样的标准密度和油温有关，在表中油样的标准密度和油温的交叉数即为要查的容积修正系数。按国标 GB/T 1885—1998 的要求，为了简化计算，温度值不采用内插，以较接近的温度值查表，而且已知的标准密度介于表中标准密度行中两相邻标准密度之间，不必采用内插法，而是采用较接近的标准密度所对应的容积修正系数为准。本例油样标准密度为 0.993 9g/cm³，油温为 91.02℃，油温较接近 91℃，标准密度较接近 0.994 0，查表得其容积修正系数为 0.951 2，则有

$$V_{20} = (V_t + P_1 \rho_{20}) \text{VCF}_{20} = (8\,677\,680 + 0.993\,9 \times 3388) \times 0.951\,2 = 8\,257\,412\text{dm}^3$$

4) 罐中油的质量为

$$m = (\rho_{20} - 1.1)V_{20} \quad (20-5)$$

式中 m ——油的质量，kg；

ρ_{20} ——油的标准密度，kg/m³；

V_{20} ——油的标准容积，m³；

1.1——空气浮力修正值，kg/m³。

将以上计算结果换算为相同单位度量值，本例最终计算结果为 8 228 969kg。



表 20-1

石油产品标准密度表

温度 (℃)	视密度 (kg/m³)										
	953.0	955.0	957.0	959.0	961.0	963.0	965.0	967.0	969.0	971.0	973.0
59.50	979.1	981.1	983.0	985.0	987.0	989.0	991.0	993.0	994.9	996.9	998.9
59.75	979.2	981.2	983.2	985.2	987.2	989.2	991.1	993.1	995.1	997.1	999.1
60.00	979.4	981.4	983.4	985.4	987.3	989.3	991.3	993.3	995.3	997.3	999.2
60.25	979.6	981.6	983.5	985.5	987.5	989.5	991.5	993.5	995.4	997.4	999.4
60.50		979.7	983.7	985.7	987.7	989.7	991.7	993.6	995.6	997.6	999.0

表 20-2

某立式罐容量表

高度 (dm)	容量 (dm ³)	高度 (dm)	容量 (dm ³)	高度 (dm)	容量 (dm ³)
65	8 281 418	87	11 114 790	109	13 948 170
66	8 410 199	88	11 243 580	110	14 076 960
67	8 538 989	89	11 372 370	111	14 205 750
68	8 667 779	90	11 501 160	112	14 334 540
69	8 796 569	91	11 629 950	113	14 463 330
70	8 925 359	92	11 758 740	114	14 592 120
71	9 054 149	93	11 887 530	115	14 720 910
72	9 182 939	94	12 016 320	116	14 849 700
73	9 311 729	95	121 145 110	117	14 978 490
74	9 440 519	96	12 273 900	118	15 107 280
75	9 569 309	97	12 402 690	119	15 236 070
76	9 698 099	98	12 531 480	120	15 364 860
77	9 826 889	99	12 660 270	121	15 493 650
78	9 955 679	100	12 789 060	122	15 622 440
79	10 084 470	101	12 917 850	123	15 751 230
80	10 213 260	102	13 046 640	124	15 880 020
81	10 342 050	103	13 175 430	125	16 008 810
82	10 470 840	104	13 304 220	126	16 137 600
83	10 599 630	105	13 433 010	127	16 266 390
84	10 728 420	106	13 561 800	128	16 395 180
85	10 857 210	107	13 690 590	129	16 523 970
86	10 986 000	108	13 819 380	130	16 652 760

表 20-3

立式罐区间容量表

32~47.99dm				48~65.99dm			
cm	容积 (dm ³)	mm	容积 (dm ³)	cm	容积 (dm ³)	mm	容积 (dm ³)
1	12 875	1	1288	1	12 878	1	1288
2	25 750	2	2575	2	25 756	2	2576
3	38 625	3	3865	3	38 634	3	3863
4	51 500	4	5150	4	51 512	4	5151
5	64 375	5	6438	5	64 390	5	6439
6	77 250	6	7725	6	77 268	6	7727
7	90 125	7	9013	7	90 146	7	9015
8	103 000	8	10 300	8	103 024	8	10 320
9	115 875	9	11 588	9	115 902	9	11 590

66~83.99dm				84~101.99dm			
cm	容积 (dm ³)	mm	容积 (dm ³)	cm	容积 (dm ³)	mm	容积 (dm ³)
1	12 879	1	1288	1	12 879	1	1288
2	25 758	2	2576	2	25 758	2	2576
3	38 637	3	3864	3	38 637	3	3864
4	51 516	4	5152	4	51 516	4	5152
5	64 395	5	6440	5	64 395	5	6440
6	77 274	6	7727	6	77 274	6	7727
7	90 153	7	9015	7	90 153	7	9015
8	103 032	8	10 303	8	103 032	8	10 303
9	115 911	9	11 591	9	115 911	9	11 591

表 20-4

压力静力容积修正表

水压 $\frac{\text{dm}}{\text{m}}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	73	88	105	123	143	164	187	211	237	264
2	293	323	354	387	422	458	495	534	574	616
3	659	704	750	798	847	898	950	1003	1058	1115
4	1173	1232	1293	1355	1419	1484	1551	1619	1689	1760
5	1833	1907	1982	2059	2138	2217	2299	2382	2466	2552
6	2639	2728	2818	2910	3003	3097	3193	3291	3390	3490
7	3592	3696	3800	3907	4015	4124	4235	4347	4460	4575
8	4692	4810	4930	5051	5173	5297	5423	5549	5677	5807
9	5939	6071	6205	6341	6478	6617	6757	6898	7041	7186
10	7332	7479	7628	7778	7930	8083	8238	8394	8552	8711

续表

水压 dm m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	8871	9033	9197	9362	9528	9696	9866	10 036	10 209	10 382
12	10 558	10 734	10 913	11 092	11 273	11 456	11 640	11 825	12 012	12 201
13	12 391	12 582	12 775	12 969	13 165	13 362	13 561	13 701	13 963	14 166
14	14 370	14 576	14 784	14 993	15 203	15 415	15 629	15 843	16 060	16 278
15	16 497	16 717	16 940	17 163	17 388	17 615	17 843	18 072	18 303	18 536
16	18 770	19 005	19 242	19 480	19 720	19 961	20 204	20 448	20 694	20 941
17	21 189	21 439	21 691	21 944	22 198	22 454	22 711	22 970	23 231	23 392

表 20-5

石油产品体积修正系数表 (摘录)

温度 (℃)	20℃ 密 度 (kg/m ³)										
	990.0	992.0	994.0	996.0	998.0	1000.0	1002.0	1004.0	1006.0	1008.0	1010.0
90.00	0.951 6	0.951 7	0.951 9	0.952 0	0.952 1	0.952 2	0.952 4	0.952 5	0.952 6	0.952 7	0.952 9
90.25	0.951 4	0.951 6	0.951 7	0.951 8	0.951 9	0.952 1	0.952 2	0.952 3	0.952 4	0.952 6	0.952 7
90.50	0.951 3	0.951 4	0.951 5	0.951 7	0.951 8	0.951 9	0.952 0	0.952 1	0.952 3	0.952 4	0.952 5
90.75	0.951 1	0.951 2	0.951 4	0.951 5	0.951 6	0.9517	0.951 9	0.952 0	0.952 1	0.952 2	0.952 3
91.00	0.950 9	0.951 0	0.951 2	0.951 3	0.951 4	0.951 6	0.951 7	0.951 8	0.951 9	0.952 1	0.952 2

第二十一章 燃料油采样

燃料油根据运输与存放方式可分为油罐、油罐车、油船和管道等，油的采样主要以人工采样为主，机械采样还必须进一步完善。燃料油是一种不均匀的液态物料，它的不均匀特性是由油中的水分、机械杂质、残渣、沉淀物、污染物引起的。特别是燃油中的水分以溶解水、悬浮水、游离水等多种形式存在，尤其是悬浮水、游离水可能会因为采样方法的不正确引起水分的测定结果不能代表整批燃油的平均质量，从而影响发热量等重要指标。因此，必须遵循正确的采样方法。

一、采样的基本原则

重油采样根据不同的运输工具有不同的方法，但基本原则是一样的，为了保证所采样品的代表性必须遵循以下原则：

(1) 在容器中取样时必须等油品静止，并且当其底部有游离水时必须放出游离水才能进行取样。

(2) 容器中取样，通常取以下样品之一。

1) 上部样、中部样、下部样。

2) 上部样、中部样、出口液面样。

(3) 如果油品是均匀的可以将样品按等比例合并，并进行下一步试验。

(4) 如果油品是不均匀的，必须在多于3个液面上取样，并制备用于分析的组样，如果混合损害样品完整性则单独化验，并计算每个样品所代表的油品比例。

(5) 要从管线中输送的一批不均匀的燃料油中取得有代表性的样品，必须采用自动采样装置，如果采用人工采样，有可能影响代表性。

二、样品类型

根据不同的采样地点、位置和油品的性质，采取不同类型的样品，样品的类型如下：

(1) 全层样。取样器在一个方向上通过整个液层，使其充满四分之三流体时所取得的样品。

(2) 底部样。从罐或其他容器底表面上的物料中取得的点样。

(3) 例行样。将一个容器从油品的顶部降落到底部，然后以同样的速度从底部提升到顶部，提出油面容器应充满 $\frac{3}{4}$ 所取得的样品。

(4) 点样。在罐的规定位置或在管线上按规定的时间取得的样品。

(5) 出口液面样。从罐内输出液体的最低液面取得的样品。

(6) 上部样。在油液面下深度 $\frac{1}{6}$ 液面所取得的样品。

(7) 中部样。在油液面下深度 $\frac{1}{2}$ 液面所取得的样品。

(8) 下部样。在油液面下深度 $\frac{5}{6}$ 液面所取得的样品。

(9) 顶部样。在油液面下深度 150mm 液面所取得的样品。

(10) 表面样。油液体表面取得的样品。

各类样品的取样位置示例如图 21-1 所示。

三、样品的合并

从管线、油罐车等不同地点和不同位置采取的不同类型的样品通过合并成组合样，组合样的合并方式如下：

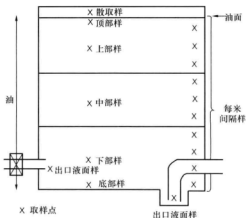


图 21-1 各种类型样品的采样位置

(1) 等比例合并上部样、中部样和下部样。

(2) 等比例合并上部样、中部样和出口液面样。

(3) 从非均匀油品中在多于 3 个液面上取得的一系列点样，按所代表油品的数量成比例混合。

(4) 在规定的時間间隔从管线内的流体中采取等体积的点样。

(5) 从几个油罐或几个船舱中取得的单个样品按所代表油品的数量成比例混合。

四、采样器具

(1) 取样笼（有的底加重增加下降速度）。取样笼一般是由铜制成的圆柱形容器，在活塞系有不导电、不打火的绳或链，当取样笼下降到采样位置时，拉动绳子打开活塞取样，活塞进油口一般在取样笼底部。取例行样时，取样笼不用活塞而是在取样笼瓶口塞上带钻孔的软木塞或旋上带开口的螺纹帽，油由钻孔进入容器内。取样笼见图 21-2 和图 21-3。取样笼是最常用的取样器，可以在油罐、油罐车、油船等地方取样。为了防止油样从取样笼转移到样品瓶过程一些轻组分挥发而造成损失，可依照图 21-2 中，在加重的瓶子保持架中装合适尺寸盛样瓶，盛样瓶用带绳子软木塞塞住，取样沉到取样位置时提起绳子，油样进入盛样瓶中。

(2) 界面取样器。由一根两端开口的玻璃管和塑料管、金属管制成，在通过液体降落时液体能自由通过，而当取样器向上运动时其下端会在要求的液面处关闭，见图 21-4。界面取样器可采取选择液面采取点样或采取用于检测是否有污染存在的底部样。

(3) 底部取样器。降落到罐底时通过与罐底板的接触能够打开阀或类似的启闭器，而离开罐底时又能关闭阀或启闭器，见图 21-5。用于采取底部样。

(4) 沉淀取样器。带有抓取装置的黄铜盒，抓取装置由吊绳控制开合，主要用于取残渣或沉淀物，见图 21-6。

(5) 全层取样器。该取样器有液体进口和气体出口，在通过油品降落或提升时取得样

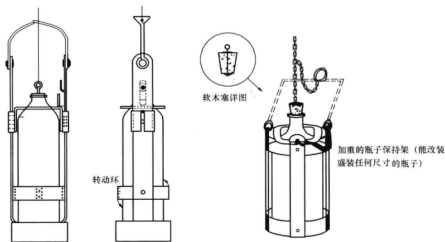


图 21-2 取样笼外形

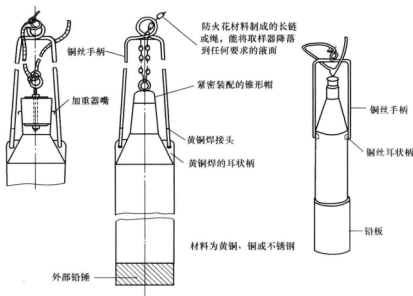


图 21-3 加重型取样笼外形

品，用于采取全层样，见图 21-7。

(6) 管线取样器。用于采取管线样品，一般由取样头和一个隔离阀组成，取样头安装在竖直的管线上，开口朝向液流方向，样品进入点与管线内壁的距离应大于管径内径 $1/4$ ，取样位置见图 21-8。

(7) 桶或听取样器。是一种管状的取样器，可由金属、玻璃、塑料等制成，必要时配上合适配件，可以插到桶、听或油罐车所要求的液面采取点样或抽取检查是否有污染物存



图 21-4 界面取样器

在的底部样，有管状的取样器关闭机构，见图 21-9。桶或听的取样可以用虹吸器、油桶泵或小取样笼代替。

五、盛样瓶的材质要求

(1) 盛样瓶。一般用玻璃瓶或塑料瓶，容积为 0.25~5L。非线性聚乙烯制成的容器对样品有污染作用并且容易损坏，因此不宜用于制作盛样瓶。

(2) 样品密封器。可以以软木塞、玻璃盖、塑料或金属螺旋帽密封样品瓶，但软木塞不宜用于密封挥发性油样，其蒸汽渗入软木塞中容易污染下一个样品。

六、采样时的安全问题

由于重油本身易燃，而且重油在运输和装卸过程中容易在罐或船舱等比较密闭的无油空间会有大量的油蒸气，特别是在装卸时，重油还必须加热到 100℃ 左右，更加使无油空间存有大量的油蒸气。因此，采样时应注意防止吸入油蒸气，此外，还要特别注意静电打火造成火灾事件，在进行取样工作时应注意以下几点：

- (1) 采样时防止吸入油蒸气中毒，特别在浮顶油罐取样时，必须检验浮顶上方大气，确认是安全的才能上浮顶采样，否则应带上呼吸器。
- (2) 戴上不溶于烃类的防护手套，在有飞溅危险的地方应戴眼罩和面罩。
- (3) 不要穿带静电的衣服，不要穿人造纤维衣服，不要穿会打火花的鞋。

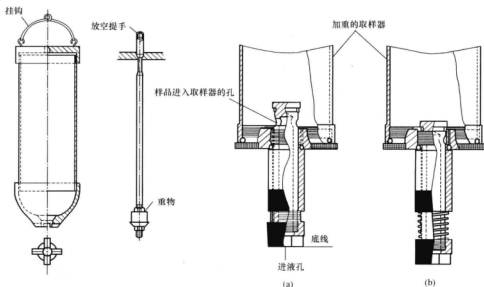


图 21-5 底部取样器

(a) 打开位置；(b) 关闭位置

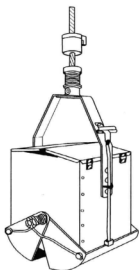


图 21-6 沉淀取样器

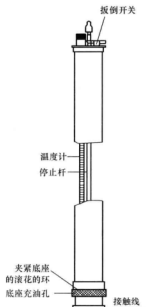


图 21-7 全层取样器

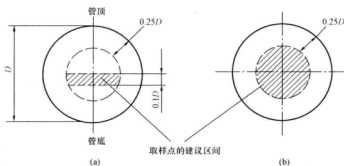


图 21-8 管线取样位置

(a) 水平管；(b) 垂直管

(4) 为了使人体上的静电荷接地，在取样前应接触某个导电部件。

(5) 在大气电干扰或冰雹雷雨天气不要取样。

(6) 取样笼一般采用不容易打火花的铜材料制成，降落采样器具的绳子应该是导电体，不得用人造纤维，最好用天然纤维。

七、人工采样方法

1. 立式圆柱形油罐的人工采样

(1) 点样。立式圆柱形油罐的人工采样一般的操作方法是采用取样笼采取上部样、中

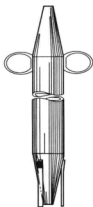


图 21-9 管状取样器

部样和底部样等三个位置的点样，然后，将这些点样按等体积混合均匀成组合样作为该批商品的代表样品，日常油质检测就是采用点样采样法。

采样时，将取样笼放入油中，慢慢放开取样笼的吊绳，当取样笼降落到规定的深度时，拉动活塞的吊绳使活塞打开，油慢慢进入取样笼中，油液面出现气泡，待气泡慢慢减少时，说明油样已充满取样笼，可将活塞的吊绳松开使活塞关闭，将取样笼提出，打开活塞将样品倒入装油的容器。取样时要求从顶部到底部依次取样，可避免扰动下部液面。

以上是油罐中的油在油质均匀的情况下的抽取上部样、中部样和底部样的取样方式。如果样品是不均匀的，则对三个点样分别进行试验，测定密度和水分，这些测定结果与其平均值差值在表 21-1 范围内，则样品是均匀的，如果不在此范围，就要从罐的出口液面底部测量到液面，以每米间隔抽取样品。

表 21-1

油品均匀性判断

密度	油品	差值 (g/cm^3)
	透明、低黏度	0.001 2
	不透明	0.001 5
水分	水含量 (%)	差值 (%)
	0.0~0.1	—
	大于 0.1	0.11

(2) 底部样。将底部取样器降落到油罐底部，并使其直立在油罐底部，取出样品后要正确转移全部样品，包括黏附到内壁的固体和水分。底部样用于检查是否有沉淀物、污染物、游离水存在。

(3) 界面样。取界面样可以用取样笼或取样管，取样时将取样的阀打开，使液体通过取样器冲流，到达要求的液面后关闭阀，提出取样器。界面样用于分析某个特定界面的油质情况。

(4) 罐侧样。在罐侧安装取样管，取样管至少伸入罐内 150mm，分上、中、下三层取样管，下层取样管应安装在出口管的底液面上。取样时先打开取样管阀门进行冲洗，然后将样品放到接收器中，将各取样管取到的样品混合成一个组合样。罐侧样也可以作为日常入厂燃油或入炉燃油的采样方法。罐侧样容易受到污染，因此，只有在没有其他方法的情况下才使用。

当油品的液面低于上部取样管时，油罐的取样方法如下：

1) 如果液面靠近上部取样管，从中部取样管取三分之二的样品，从下部取样管取三分之一的样品。

2) 如果液面靠近中部取样管，从中部取样管取二分之一的样品，从下部取样管取二

分之一的样品。

3) 如果低于液面中部取样管, 从下部取样管取全部样品。

(5) 全层样。采用全层样采样器按均匀的速度下降或提升, 并保证提出油面后充入 85% 的油品。全层样可以作为代表整体油质量的样本, 但不是一种很好的方法, 不能确定是否在均匀的速度下是充满的, 也不能确定自由下降或者有规律地提升是否有效, 以及提出油面是否充满。

(6) 例行样。采用一个配有加重取样笼的瓶子, 必要时加上一个限制充油速率的配件, 以均匀的速率将取样笼从油品表面降到罐底, 并再提出油品表面, 不能在任何点停留。当从油中抽出取样瓶时, 取样瓶充入大于 75% 油品, 但不超过 85%。例行样可以作为例行检查样本。

2. 卧式圆筒形罐或椭圆形罐

对于卧式罐, 根据油品液面深度确定上、中、下三部分样品的采样位置, 具体见表 21-2。由上、中、下三部分样品按一定比例混合成组合样, 混合比例见表 21-2。

表 21-2 卧式圆筒形罐的取样方法

液体深度 (相当于直径的百分数)	取样位置 (罐底上方直径的百分数)			组合样的混合比例 (比例的份数)		
	上部	中部	下部	上部	中部	下部
100	80	50	20	3	4	3
90	75	50	20	3	4	3
80	70	50	20	2	5	3
70		50	20		6	4
60		50	20		5	5
50		40	20		4	6
40			20			10
30			15			10
20			10			10
10			5			10

3. 球形或其他不规则的罐

球形罐或其他不规则的罐可参照立式圆筒罐的点样采样方法, 但上、中、下三部分样品在不同液面高度应考虑容器整个高度上的油品体积分布, 根据各点样所代表的油品体积, 按一定比例合并为组合样。

4. 油船或驳船上的船舱采样

油船或驳船一般划分为几个舱室, 以一个船舱作为一个采样单元, 如果每个船舱的容积大小相等, 则从每个采样单元按上、中、下三个位置采取点样, 最后将所有点样等体积合成一个组合样。如果每个船舱的容积大小不相等或装载量不一样, 那么就要将各个舱所采取的点样按容积或装载量的比例合并组合样。

如果油船或驳船上存储的是相同性质的石油产品, 可采用随机采样方法抽取其中一些船舱的点样。

5. 铁路罐车或公路罐车的人工采样

以一个油罐作为一个采样单元,从每个采样单元采取点样,将采样笼降到油罐内油品深度的 1/2,拉动活塞绳子打开活塞,取样器充满油后,松开活塞绳子关闭活塞,提出取样器,所有的点组合成组合样。

如果来油是相同性质的油产品,则可以参照船舱随机采样的方法进行随机抽取其中一些油罐进行采样,但不包括首车。

6. 管线输油采样

管线输油采样管线输油采样,一般分为流量比例样和时间比例样两种。时间或流量间隔见表 21-3 和表 21-4。

表 21-3 按流量间隔采样

输油数量 (m ³)	取 样 规 定
不超过 1000	在输油开始和结束各一次
超过 1000~10 000	在输油开始一次,每隔 1000m ³ 一次
超过 10 000	在输油开始一次,每隔 2000m ³ 一次

表 21-4 按时间间隔采样

输油数量 (h)	取 样 规 定
不超过 1000	在输油开始和结束各一次
超过 1000~10 000	在输油开始一次,每隔 1h 一次
超过 10 000	在输油开始一次,每隔 2h 一次

注 输油开始时指油品流到取样口;输油结束时指停止输油前 10min。

按表 21-3 和表 21-4 的规定从管线的取样器取出样品,然后放入样品容器中,按等体积组合成一个组合样。管线中的内容物可能有相当高的压力,建议在取样点装压力表,或者取样器上装减压设备。

7. 桶、听等小容器的人工采样

桶、听等小容器的人工采样可采用取样管,打开桶、听等小容器的盖子之后,用拇指封闭取样管的上端,然后插入油中约 300mm 处,移开拇指让油进入管,再用拇指封闭管状取样管。将油提出油面,转移到样品瓶中,每次采样前用样品油清洗取样管。如果取底部样,须将取样管插到容器底部。

8. 油罐残渣或沉淀物人工采样

罐底的残渣是在船底或油罐底上的一层有机或无机沉淀物。在常温下,这些物质是软的或黏稠物,残渣不作为来油的代表性样品,取样化验只是分析其物理化学组成。取样方法取决于残渣的厚度,当厚度小于 50mm 时,抓斗式的取样器最好;当厚度大于 50mm 时,应用钻孔器的方法,软残渣用重力管取样器,硬残渣采用撞锤式取样器。

9. 点样数和样品质量问题

煤炭的采样方法中对子样数、子样质量、总样质量都有严格的规定,燃料油的采样只对采样液面位置、点样的分布方式、组合样的合并方式进行规定,但对每个液层必须采多

少个点样、每个点样的质量、组合样总质量没有相关规定。在实际工作中，组合样总质量一般根据化验、存查样的需要来确定组合样总质量，然后再根据取样器的容积来确定每个液层必须采多少个点样，但最少不少于1个。

八、样品处理

样品采集后在送达实验室和储存点时，必须保证样品的性质和完整性，但有以下几个因素会影响样品的性质和完整性。

- (1) 含有挥发性物质的油样，会出现蒸发损失。
- (2) 含有水和沉淀物并且存在与油分离的倾向。
- (3) 含有潜在蜡沉淀的油样，如果没有保温可能出现蜡沉淀。

对于含有潜在蜡沉淀的油样以保温来防止蜡沉淀；而对于含有挥发性物质的油样要防止从一个容器转移到另一个容器发生轻组分损失，尽量以初始样品送实验室检验，另外，可以采用冷却和样品瓶倒置的方法来防止轻组分损失；含有水和沉淀物并且存在与油分离的倾向的样品主要通过搅拌等均化方法来防止与油分离。

由于油样存在不均匀性，所以油在检测之前必须通过均化，均化的方法既可以采用人工搅拌、机械搅拌，也可以使用泵在外部管道混合器上混合。对于含水和沉淀的油样，用人工搅拌很难将水和沉淀扩散，一定要机械搅拌，但不论采用哪一种方式都只要使水滴小于 $50\mu\text{m}$ ，而不是小于 $1\mu\text{m}$ 。因为小于 $1\mu\text{m}$ 的水滴容易形成稳定的乳化液，从而不能使用离心法测定水分含量。含挥发性物质油样在搅拌时应加盖，防止轻组分损失。也可将高剪切力的机械混合器放入样品容器中，旋转元件离容器底不超过30mm，控制旋转速度为3000r/min，搅拌5min。而使用泵循环混合循环次数为1次/min，混合时间为15min。

第二十二章 燃料油密度的测定

第一节 密度的表示方式及影响因素

一、密度的物理含义

密度是指在单位体积内的质量。燃料油的密度是指单位体积内所含油品的质量，密度常用“ ρ ”表示，用计算式表示为

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (22-1)$$

式中 m ——物质的质量，g；

V ——物质的体积， cm^3 。

密度的计量单位用 g/cm^3 (kg/m^3 、 g/mL)。由于燃料油体积会随温度的变化而变化，一般来说温度升高体积变大，密度变小，反之，密度变大。我国规定在 20°C 测定的密度是标准密度，以 ρ_{20} 表示，其他温度下测定密度必须换算为标准密度。

比重是表示物质单位体积质量的另一种表示方法，它是物品与同体积纯水在 4°C 时的质量之比，因此比重无单位，常用 d_4^{20} 表示，用计算式表示为

$$d_4^{20} = \frac{m}{m_0} \quad (22-2)$$

式中 m ——物质的质量，g；

m_0 ——同体积纯水在 4°C 时的质量。

二、国际上常用的密度表示方法

(1) ρ_4^{20} 。苏联和东欧采用的密度表示方法，是 20°C 油品的密度与 4°C 纯水的密度 (1.0g/cm^3) 之比。

(2) $d_{15.6}^{15.6}$ 。英国和美国等国家采用的密度表示方法，是 15.6°C 时油品密度与 15.6°C 时的纯水的密度之比。

(3) 15°C 密度。英国和美国等国家采用的密度表示方法，以 15°C 作为油品的标准温度。

(4) 密度指数。API $^\circ$ ，是美国石油协会 (API) 制定的一种密度表示方法，为欧美各国所采用，与 $d_{15.6}^{15.6}$ 的关系为

$$\text{API}^\circ = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5 \quad (22-3)$$

由式 (22-3) 可以看出，密度指数与比重成反比，比重越大，则密度指数越小。另外，在任意温度下， $d_{15.6}^{15.6}$ 与 d_4^t 的换算关系为

$$d_4^t = 0.999\ 0d_{15.6}^{15.6} \quad (22-4)$$

三、影响燃油密度的因素

(1) 与重油中组分的分子量有关。一般来说, 燃油中组分的平均分子量大, 其密度也大, 相反, 重油中组分的平均分子量小, 其密度也小。

(2) 与重油的化学组成有关。重油的密度与其所含各种烃类的量有关, 当烃类在碳数相同的情况下, 各种烃类的密度中烷烃最小, 环烷烃次之, 芳香烃最大, 非烃化合物的密度也较大。因此, 当重油中的芳香烃和非烃化合物含量大时则重油的密度大。

(3) 与环境温度有关。温度升高, 重油的体积增大, 密度减小, 反之, 温度降低, 密度增大。

第二节 密度计法

一、密度计法的测定原理

这是基于阿基米德定律的一种测定方法, 当密度计浸入液体时, 会排开一部分液体, 并受到自下而上等于其所排开液体重量的浮力的作用。当被密度计排开的液体的重量等于密度计本身的重量时, 密度计处于平衡状态, 即漂浮于重油中。密度计上有密度刻度, 石油产品的密度越大, 则漂浮于重油中密度计就直立越高, 相反, 石油产品的密度越小则漂浮于重油中的密度计浸没越深。由此可见, 密度计的分度标尺上, 密度较大的分度, 位于该标尺的下部, 密度较小的分度则位于上部。

二、标准密度与视密度

(1) 标准密度。在标准温度下的密度 (我国规定的标准温度为 20°C), 用 ρ_{20} 表示, 单位为 kg/m^3 或 g/cm^3 。

(2) 视密度。在某一温度下的密度, 用 ρ_t 表示, 单位为 kg/m^3 或 g/cm^3 。

三、试验所用的仪器设备

密度计法测定重油的密度所用的仪器设备有石油密度计、密度计量筒、温度计、恒温槽等。

(1) 密度计。密度计有 SY-I、SY-II、SY-02、SY-05、SY-10 等类型, SY-I 和 SY-II 密度计的测量范围见表 22-1。

表 22-1 SY-I 和 SY-II 密度计的测量范围 (g/cm^3)

型 号		SY-I	SY-II
最小分度		0.000 5	0.001
测定范围	1	0.650 0~0.690 0	0.650 0~0.710 0
	2	0.690 0~0.730 0	0.710 0~0.770 0
	3	0.730 0~0.770 0	0.770 0~0.830 0
	4	0.770 0~0.810 0	0.830 0~0.890 0
	5	0.810 0~0.850 0	0.890 0~0.950 0
	6	0.850 0~0.890 0	0.950 0~1.010 0
	7	0.890 0~0.930 0	
	8	0.930 0~0.970 0	
	9	0.970 0~1.010 0	

(2) 密度计量筒。用于装试验用的油样。密度计量筒可用透明的玻璃或塑料制成, 塑料量筒要求遇油不变色和耐腐蚀, 长期使用不会变成不透明, 并且不影响油质。量筒的内径比密度计大 25mm, 保证密度计不容易碰量筒内壁。量筒的高度要求密度计漂浮在试油中, 密度计距量筒底部至少 25mm。

(3) 温度计。采用分度值为 0.2°C 的全浸式水银温度计。

(4) 恒温槽。槽体一般采用透明玻璃制成, 恒温液体一般是水或甘油, 可恒温至 $\pm 0.25^{\circ}\text{C}$ 。

四、分析方法

1. 测定温度的选择

测定密度时要保证密度计在油样中自由漂浮, 这样就要求油样有足够的流动性, 因此, 测定时必须达到具有足够流动性的最低温度为止, 在此温度下, 密度计能自由漂浮, 这是选择测定温度的原则。对于有挥发性组分的样品, 测定温度不能太高, 以防止导致轻组分损失, 而含潜在蜡沉淀的样品测定温度不能低到会使蜡沉淀。为了计量而测定密度时, 测定温度尽量接近油罐存储油的实际温度, 最好在实际温度的 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 内。

2. 分析步骤

将搅拌均匀的样品装入密度计量筒, 如果样品黏稠不易倾倒, 则先将样品加热使其具有流动性再装入密度计量筒, 避免装入过程产生大量气泡。如果样品中有较大气泡则先用滤纸滤去气泡, 尽量减少轻组分损失。再将装好样品的密度计量筒放入恒温浴中恒温至少 30min, 使样品温度恒定后, 放入密度计进行测量, 注意不要弄湿上部干管, 对于不透明的黏稠样品要让密度计慢慢沉入液体中。当密度计静止并离开密度计量筒壁自由漂浮时可以读数, 读数前要除去所有气泡, 对于透明的液体读下弯月面与刻度相切的点 (见图 22-1), 而不透明的液体读上弯月面缘与刻度相切的点 (见图 22-2)。测定密度之后, 再放入温度计测定样品温度。

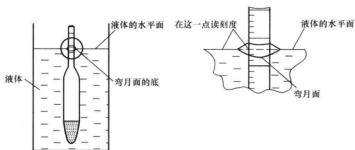


图 22-1 透明液体密度读数方法

五、测定过程中应注意的问题

(1) 密度计在使用前必须全部擦拭干净, 擦拭干净后不要用手握有刻度的部分以免影响读数。

(2) 测定密度的量筒, 其直径应比密度计扩大部分的躯体的直径大一倍以上, 以免密

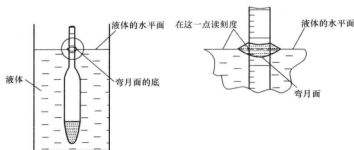


图 22-2 不透明液体密度读数方法

度计与量筒的内壁碰撞摩擦影响测定，同时其高度也要合适。

(3) 密度计应轻轻放入量筒中，避免用力推密度计造成与量筒底部碰撞使密度计破裂。

(4) 密度计的读数按液面上边缘进行读数，读数时眼睛与液面上边缘在同一水平面。

(5) 禁止横着拿密度计细的一端以避免折断。

(6) 禁止使用已出现有玻璃裂纹的密度计，因为玻璃有裂纹的密度计有油样进入其内部，测定的准确度已不可靠。

(7) 样品内或密度计表面有气泡的话会影响测定准确度必须将气泡清除。

(8) 样品测定时应混合均匀，特别是混合油更加需要混合均匀。

(9) 测定的同时必须马上记录油温，并且要求油温稳定（变化不超过 0.1°C ）后才能测定。

(10) 密度计与量筒每次测完应用有机溶剂清洗干净烘干存放。

(11) 定期进行密度计的检定，平常在测定时最好与高级别（如一级）的密度进行比对试验。

第三节 密 度 瓶 法

一、测定原理

这是基于密度为质量除以体积的定义来进行试验的测定方法。在任意温度下先用纯水来确定密度瓶在任意温度下的实际体积，然后加入同体积的石油产品，称出石油产品的质量，由质量除以体积即得到石油产品密度。

二、仪器与材料

(1) 密度瓶。瓶颈有刻度并带磨口塞的玻璃瓶，容积为 25mL，有以下三种形式：

1) 磨口塞型。外形见图 22-3 (a)，带磨口塞，塞中间有毛细管，该类密度瓶适用于测定除黏性样品外的任何样品，一般用于测定挥发性油样，能防止挥发，上部有膨胀室，可用于测定温度低于常温的情况。

2) 毛细管塞型。外形见图 22-3 (b)，带锥形毛细管塞，适用于测定不挥发油样如润

滑油，不适用于高黏度的样品（如重油）。

- 3) 广口瓶型。外形见图 22-3 (c)，带毛细管塞，适用于高黏度的样品（如重油）。
- (2) 恒温浴。深度大于密度瓶的水浴，控温精度要求达到 0.1°C 。
- (3) 温度计。 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ 或 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，分度为 0.1°C 。
- (4) 密度瓶支架。用于在恒温浴中放置密度瓶。

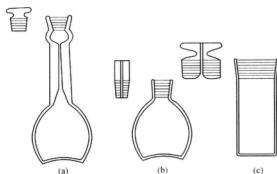


图 22-3 密度瓶

(a) 磨口塞型；(b) 毛细管塞型；(c) 广口瓶型

三、水值的测定

称出已经用重铬酸钾和清水彻底清洗干净并且干燥的密度瓶的质量，用刚煮沸的蒸馏水装满至密度瓶顶端，塞上塞子，将密度瓶放入 20°C 的恒温浴恒温 30min。待温度稳定，液面不再变动，将过剩的水用滤纸吸去，对于磨口塞瓶应擦去刻度以上的试样，取出用绸布将密度瓶外部擦干，称量装水的密度瓶的质量。密度瓶 20°C 水值计算式为

$$m_{20} = m_2 - m_1 \quad (22-5)$$

式中 m_{20} ——密度瓶 20°C 水值，g；

m_2 ——装有 20°C 水的密度瓶质量，g；

m_1 ——密度瓶空瓶质量，g。

如在 $t^{\circ}\text{C}$ 下测定水值，操作步骤如上，只是恒定的温度不一样。

四、样品测定

1. 测定步骤

根据不同类型的样品选择相应的密度瓶。称出已确定水值并且已经用重铬酸钾和清水彻底清洗干净并且干燥的密度瓶的质量，将样品装入密度瓶中，塞上塞子，将密度瓶放入 20°C 的恒温浴恒温 20min。待温度稳定，液面不再变动，没有气泡，将过剩的试样用滤纸吸去，取出用绸布将密度瓶外部擦干，称量装水的密度瓶的质量。

对固体或半固体的样品，采用广口密度瓶，加入半瓶试样，不要沾污瓶壁。对于固体样品（如沥青）必须粉碎或熔融后装入，然后通过加热、抽空除去气泡，再冷却到近 20°C 。称出装有半瓶试样的密度瓶质量，然后用水加满密度瓶，将密度瓶放入 20°C 的恒温浴恒温 20min。待温度稳定，液面不再变动，没有气泡，将过剩的水用滤纸吸去，取出



用绸布将密度瓶外部擦干，称量装水和半瓶试样密度瓶的质量。

2. 结果计算

(1) 液体试样在 20℃ 的密度计算式为

$$\rho_{20} = \frac{(0.998\ 20 - 0.001\ 2)(m_3 - m_1)}{m_{20}} + 0.001\ 2 \quad (22-6)$$

式中 m_{20} ——密度瓶 20℃ 水值，g；

m_3 ——装有 20℃ 试样的密度瓶质量，g；

m_1 ——密度瓶空瓶质量，g；

0.998 20——20℃ 水的密度，g/cm³；

0.001 2——20℃、760mm 汞柱大气压的空气密度，g/cm³。

(2) 固体或半固体的样品在 20℃ 的密度计算式为

$$\rho_{20} = \frac{(0.998\ 20 - 0.001\ 2)(m_3 - m_1)}{m_{20} - (m_4 - m_3)} + 0.001\ 2 \quad (22-7)$$

式中 m_{20} ——密度瓶 20℃ 水值，g；

m_3 ——装有 20℃ 半瓶试样的密度瓶质量，g；

m_1 ——密度瓶空瓶质量，g；

m_4 ——装有 20℃ 半瓶试样和水的密度瓶质量，g；

0.998 20——20℃ 水的密度，g/cm³；

0.001 2——20℃、760mm 汞柱大气压的空气密度，g/cm³。

(3) 在 t ℃ 时液体样品密度计算式为

$$\rho_{20} = \frac{(m_3 - m_1)(\delta - 0.001\ 2)}{m_{20}} + 0.001\ 2 \quad (22-8)$$

式中 m_{20} ——密度瓶 20℃ 水值，g；

m_3 ——装有 20℃ 半瓶试样的密度瓶质量，g；

m_1 ——密度瓶空瓶质量，g；

δ ——水在 t ℃ 时的密度，见表 22-2；

0.001 2——20℃、760mm 汞柱大气压的空气密度，g/cm³。

五、注意事项

密度瓶是否清洁和干燥直接影响到测定结果的准确度，因为油污、杂质和水分等外来物质增加了密度瓶的质量，造成测定结果偏低。因此，密度瓶在使用前必须用轻汽油或者其他溶剂清洗沾在密度瓶上的油污，然后用重铬酸钾浸泡、清洗除去机械杂质，再干燥备用。

油中的水和机械杂质影响油的不均匀性，也影响密度测定准确度，因此，如果有明显的水和机械杂质存在，必须除去水和机械杂质。

温度对液体的密度影响非常明显，因此，在测定“水值”和样品测定时，必须对试样进行恒温，恒温时间不能少于 20~30min，待试样温度完全恒定后才能称量。密度瓶在使用一段时间之后，由于各种因素的影响，水值会改变，因此，应定期重新标定水值。

表 22-2

水在不同温度下的密度

温度 (°C)	密度 (g/cm ³)	温度 (°C)	密度 (g/cm ³)	温度 (°C)	密度 (g/cm ³)
0	0.999 84	19	0.998 40	37.75	0.993 05
1	0.999 90	20	0.998 20	38	0.992 97
2	0.999 94	21	0.997 99	39	0.992 60
3	0.999 96	22	0.997 77	40	0.992 22
4	0.999 97	23	0.997 54	45	0.990 21
5	0.999 96	24	0.997 30	50	0.988 04
6	0.999 94	25	0.997 04	55	0.985 70
7	0.999 90	26	0.996 78	60	0.983 21
8	0.999 85	27	0.996 51	65	0.980 56
9	0.999 78	28	0.996 23	70	0.977 78
10	0.999 70	29	0.995 94	75	0.974 86
11	0.999 60	30	0.995 65	80	0.971 80
12	0.999 50	31	0.995 34	85	0.968 62
13	0.999 38	32	0.995 03	90	0.965 31
14	0.999 24	33	0.994 70	95	0.961 89
15	0.999 10	34	0.994 34	98.89	0.959 14
16	0.998 94	35	0.994 03	100	0.958 35
17	0.998 77	36	0.993 68		
18	0.998 60	37	0.993 33		

第二十三章 燃料油黏度的测定

第一节 黏度的表示方式及影响因素

黏度是指液体受到外力的作用时，液体分子间产生内摩擦力的性质。人们可以用液体分子间的相互作用力来解释内摩擦作用。假设将液体看成由许多层次排列而成，当受外力作用时，一层液体沿着另一层液体相互移动，各层之间发生了剪切作用，其中流动较快的液层对流动较慢的液层产生一剪切力，使较慢液层的流动速度加快，相反，流动较慢的液层产生反剪切力作用于流动较快的液层使之减速。这种剪切力所显示的阻抗作用力就称内摩擦力。

一、黏度的不同表示方式

通常表示黏度的方式有三种，而其中条件黏度按测定条件的不同又分为三种，各种黏度的含义和表示方式如下。

1. 动力黏度

是指面积各为 1cm^2 的 2 层液体相距 1cm 作相对运动时所产生的摩擦力，以符号“ η ”表示，当温度为 $t^\circ\text{C}$ 时用“ η_t ”表示，单位为“P”，读“泊”，相当于 $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ 。1P 含义是指相距 1cm 的液体层在面积为 1cm^2 面积上所受的剪切力为 $1\text{dyn}(\text{dyn})$ 达达因，表示使 1g 的物质产生 $1\text{cm}/\text{s}^2$ 加速度的力，因此有

$$1\text{P} = 1\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$$

动力黏度的另一个计量单位为厘泊， $1\text{P} = 100\text{cP}$ 。

2. 运动黏度

又称内黏度或内摩擦系数，是动力黏度与同温度下的密度之比，用符号 ν 表示。

运动黏度的单位用“托”或“斯”，用符号“St”表示， $1\text{St} = 1\text{cm}^2/\text{s}$ ，运动黏度的另一个单位为厘托，用 cSt 表示， $1\text{cSt} = 1\text{mm}^2/\text{s}$ 。

3. 条件黏度

指用不同的黏度所测得的以条件单位表示的黏度，常用的条件黏度有以下三种：

(1) 恩氏黏度（全称恩格勒黏度）。在规定的温度下（如 50°C 、 80°C ），一定量的样品从恩氏黏度计流出 200mL 样品所需的时间与同体积的水在 20°C 的温度下流出所需时间的比值，用符号“E”表示，在 $t^\circ\text{C}$ 时，用“ E_t ”表示，计量单位为“度”。

(2) 赛氏黏度（全称赛波特黏度）。一定量的样品在规定的温度下（ 100°F 、 210°F ）从赛氏黏度计流出 60mL 样品所需的时间，用“ SSU_t ”表示，计量单位为“s”，赛氏黏度又分为赛氏通用黏度（用“ SSU_t ”表示）和赛氏重油黏度（用“ SFSS_t ”表示）两种。

(3) 雷氏黏度（全称雷德乌德黏度）。一定量的样品在规定的温度下从雷氏黏度计流出 50mL 样品所需的时间，用“R”表示，在 $t^\circ\text{C}$ 时，用“ R_t ”表示，计量单位为“s”，

雷氏黏度又分为雷氏 1 号和雷氏 2 号两种。

二、不同黏度之间的关系

几种黏度之间的换算关系如下。

(1) 动力黏度与运动黏度。换算关系为

$$\nu_t = \frac{\eta}{\rho} \quad (23-1)$$

式中 ν_t —— t 温度下的运动黏度, cm^2/s ;

η —— t 温度下的动力黏度, $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$;

ρ ——样品的密度, g/cm^3 。

(2) 恩氏黏度与运动黏度的换算关系见表 23-1, 对高黏度样品可用式 (23-2) 计算, 即

表 23-1 恩氏黏度与运动黏度换算关系表

mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度	mm^2/s	条件度
1.00	1.00	4.00	1.29	7.00	1.57	10.0	1.86	15.0	2.37	21.0	3.07
1.10	1.01	4.10	1.30	7.10	1.58	10.1	1.87	15.2	2.39	21.2	3.09
1.20	1.02	4.20	1.31	7.20	1.59	10.2	1.88	15.4	2.42	21.4	3.12
1.30	1.03	4.30	1.32	7.30	1.60	10.3	1.89	15.6	2.44	21.6	3.14
1.40	1.04	4.40	1.33	7.40	1.61	10.4	1.90	15.8	2.46	21.8	3.17
1.50	1.05	4.50	1.34	7.50	1.62	10.5	1.91	16.0	2.48	22.0	3.19
1.60	1.06	4.60	1.35	7.60	1.63	10.6	1.92	16.2	2.51	22.2	3.22
1.70	1.07	4.70	1.36	7.70	1.64	10.7	1.93	16.4	2.53	22.4	3.24
1.80	1.08	4.80	1.37	7.80	1.65	10.8	1.94	16.6	2.55	22.6	3.27
1.90	1.09	4.90	1.38	7.90	1.66	10.9	1.95	16.8	2.58	22.8	3.29
2.00	1.10	5.00	1.39	8.00	1.67	11.0	1.96	17.0	2.60	23.0	3.31
2.10	1.11	5.10	1.40	8.10	1.68	11.2	1.98	17.2	2.62	23.2	3.34
2.20	1.12	5.20	1.41	8.20	1.69	11.4	2.00	17.4	2.65	23.4	3.36
2.30	1.13	5.30	1.42	8.30	1.70	11.6	2.01	17.6	2.67	23.6	3.39
2.40	1.14	5.40	1.42	8.40	1.71	11.8	2.03	17.8	2.69	23.8	3.41
2.50	1.15	5.50	1.43	8.50	1.72	12.0	2.05	18.0	2.72	24.0	3.43
2.60	1.16	5.60	1.44	8.60	1.73	12.2	2.07	18.2	2.74	24.2	3.46
2.70	1.17	5.70	1.45	8.70	1.73	12.4	2.09	18.4	2.76	24.4	3.48
2.80	1.18	5.80	1.46	8.80	1.74	12.6	2.11	18.6	2.79	24.6	3.51
2.90	1.19	5.90	1.47	8.90	1.75	12.8	2.13	18.8	2.81	24.8	3.53
3.00	1.20	6.00	1.48	9.00	1.76	13.0	2.15	19.0	2.83	25.0	3.56
3.10	1.21	6.10	1.49	9.10	1.77	13.2	2.17	19.2	2.86	25.2	3.58
3.20	1.21	6.20	1.50	9.20	1.78	13.4	2.19	19.4	2.88	25.4	3.61
3.30	1.22	6.30	1.51	9.30	1.79	13.6	2.21	19.6	2.90	25.6	3.63
3.40	1.23	6.40	1.52	9.40	1.80	13.8	2.24	19.8	2.92	25.8	3.65
3.50	1.24	6.50	1.53	9.50	1.81	14.0	2.26	20.0	2.95	26.0	3.68

续表

mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度
3.60	1.25	6.60	1.54	9.60	1.82	14.2	2.28	20.2	2.97	26.2	3.70
3.70	1.26	6.70	1.55	9.70	1.83	14.4	2.30	20.4	2.99	26.4	3.73
3.80	1.27	6.80	1.56	9.80	1.84	14.6	2.33	20.6	3.02	26.6	3.76
3.90	1.28	6.90	1.56	9.90	1.85	14.8	2.35	20.8	3.04	26.8	3.78
27.0	3.81	33.0	4.59	39.0	5.37	45.0	6.16	51.0	6.94	57.0	7.73
27.2	3.83	33.2	4.61	39.2	5.39	45.2	6.18	51.2	6.96	57.2	7.75
27.4	3.86	33.4	4.64	39.4	5.42	45.4	6.21	51.4	6.99	57.4	7.78
27.6	3.89	33.6	4.66	39.6	5.44	45.6	6.23	51.6	7.02	57.6	7.81
27.8	3.92	33.8	4.69	39.8	5.47	45.8	6.26	51.8	7.04	57.8	7.83
28.0	3.95	34.0	4.72	40.0	5.50	46.0	6.28	52.0	7.07	58.0	7.86
28.2	3.97	34.2	4.74	40.2	5.52	46.2	6.31	52.2	7.09	58.2	7.88
28.4	4.00	34.4	4.77	40.4	5.54	46.4	6.34	52.4	7.12	58.4	7.91
28.6	4.02	34.6	4.79	40.6	5.57	46.6	6.36	52.6	7.15	58.6	7.94
28.8	4.05	34.8	4.82	40.8	5.60	46.8	6.39	52.8	7.17	58.8	7.97
29.0	4.07	35.0	4.85	41.0	5.63	47.0	6.42	53.0	7.20	59.0	8.00
29.2	4.10	35.2	4.87	41.2	5.65	47.2	6.44	53.2	7.22	59.2	8.02
29.4	4.12	35.4	4.90	41.4	5.68	47.4	6.47	53.4	7.25	59.4	8.05
29.6	4.15	35.6	4.92	41.6	5.70	47.6	6.49	53.6	7.28	59.6	8.08
29.8	4.17	35.8	4.95	41.8	5.73	47.8	6.52	53.8	7.30	59.8	8.10
30.0	4.20	36.0	4.98	42.0	5.76	48.0	6.55	54.0	7.33	60.0	8.13
30.2	4.22	36.2	5.00	42.2	5.78	48.2	6.57	54.2	7.35	60.2	8.15
30.4	4.25	36.4	5.03	42.4	5.81	48.4	6.60	54.4	7.38	60.4	8.18
30.6	4.27	36.6	5.05	42.6	5.84	48.6	6.62	54.6	7.41	60.6	8.21
30.8	4.30	36.8	5.08	42.8	5.86	48.8	6.65	54.8	7.44	60.8	8.23
31.0	4.33	37.0	5.11	43.0	5.89	49.0	6.68	55.0	7.47	61.0	8.26
31.2	4.35	37.2	5.13	43.2	5.92	49.2	6.70	55.2	7.49	61.2	8.28
31.4	4.38	37.4	5.16	43.4	5.95	49.4	6.73	55.4	7.52	61.4	8.31
31.6	4.41	37.6	5.18	43.6	5.97	49.6	6.76	55.6	7.55	61.6	8.34
31.8	4.43	37.8	5.21	43.8	6.00	49.8	6.78	55.8	7.57	61.8	8.37
32.0	4.46	38.0	5.24	44.0	6.02	50.0	6.81	56.0	7.60	62.0	8.40
32.2	4.48	38.2	5.26	44.2	6.05	50.2	6.83	56.2	7.62	62.2	8.42
32.4	4.51	38.4	5.29	44.4	6.08	50.4	6.86	56.4	7.65	62.4	8.45
32.6	4.54	38.6	5.31	44.6	6.10	50.6	6.89	56.6	7.68	62.6	8.48
32.8	4.56	38.8	5.34	44.8	6.13	50.8	6.91	56.8	7.70	62.8	8.50
63.0	8.53	67.0	9.06	71.0	9.61	75.0	10.2	95.0	12.8	115	15.6
63.2	8.55	67.2	9.08	71.2	9.63	76.0	10.3	96.0	13.0	116	15.7
63.4	8.58	67.4	9.11	71.4	9.66	77.0	10.4	97.0	13.1	117	15.8
63.6	8.60	67.6	9.14	71.6	9.69	78.0	10.5	98.0	13.2	118	16.0
63.8	8.63	67.8	9.17	71.8	9.72	79.0	10.7	99.0	13.4	119	16.1

续表

mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度	mm ² /s	条件度
64.0	8.66	68.0	9.20	72.0	9.75	80.0	10.8	100	13.5	120	16.2
64.2	8.68	68.2	9.22	72.2	9.77	81.0	10.9	101	13.6		
64.4	8.71	68.4	9.25	72.4	9.80	82.0	11.1	102	13.8		
64.6	8.74	68.6	9.28	72.6	9.82	83.0	11.2	103	13.9		
64.8	8.77	68.8	9.31	72.8	9.85	84.0	11.4	104	14.1		
65.0	8.80	69.0	9.34	73.0	9.88	85.0	11.5	105	14.2		
65.2	8.82	69.2	9.36	73.2	9.90	86.0	11.6	106	14.3		
65.4	8.85	69.4	9.39	73.4	9.93	87.0	11.8	107	14.5		
65.6	8.87	69.6	9.42	73.6	9.95	88.0	11.9	108	14.6		
65.8	8.90	69.8	9.45	73.8	9.98	89.0	12.0	109	14.7		
66.0	8.93	70.0	9.48	74.0	10.0	90.0	12.2	110	14.9		
66.2	8.95	70.2	9.50	74.2	10.0	91.0	12.3	111	15.0		
66.4	8.98	70.4	9.53	74.4	10.1	92.0	12.4	112	15.1		
66.6	9.00	70.6	9.55	74.6	10.1	93.0	12.6	113	15.3		
66.8	9.03	70.8	9.58	74.8	10.1	94.0	12.7	114	15.4		

$$\nu_t = 7.31E_t - \frac{6.31}{E_t} \quad (23-2)$$

$$E_t = 0.135\nu_t \quad (23-3)$$

式中 ν_t —— t 温度下的运动黏度, cm²/s;

E_t —— t 温度下的恩氏黏度, °E。

(3) 赛氏重油黏度与运动黏度。换算关系为

$$\nu_t = 2.2SFS_t - \frac{203}{SFS_t} \quad (23-4)$$

式中 SFS_t —— t 温度下的赛氏弗氏秒, s。

(4) 商用雷氏黏度 (雷氏 1 号黏度) 与运动黏度。换算关系为

$$\nu_t = 0.26R_t - \frac{172}{R_t} \quad (23-5)$$

式中 R_t —— t 温度下的商用雷氏黏度, s。

三、影响重油黏度的因素

影响重油黏度的因素既有化学因素也有物理因素, 归结起来有以下几点:

(1) 与重油馏分组成有关。重油是石油馏出轻质油后剩下的重质馏分, 馏分越重, 其黏度就越大, 反之, 馏分越小, 黏度越小。实际上换一个角度来说, 重油的黏度与重油中各种馏分的沸点有关, 它随沸点的增高而增大, 随沸点的降低而减小。

(2) 与重油化学组成有关。实验证明, 同一馏分中, 烷烃黏度最小, 环状烃比烷烃大得多, 胶质、非烃的黏度最大。同时, 烷烃中异构烷烃比正构烷烃黏度大, 而环状烃的环数越多黏度越大。

(3) 与油温有关。重油黏度随油温升高而减小, 随油温降低而增大, 但两者非直线关

系,有时会比较平稳。

(4) 作用于重油的压力和运动速度也对黏度有一定影响。

第二节 运动黏度和动力黏度测定方法

运动黏度的测定方法主要用毛细管法,使用的黏度计有平氏黏度计、乌氏黏度计和逆流式黏度计等,鉴于重油的黏度较大而且颜色较深,因此对重油运动黏度的测定一般采用逆流式黏度计。动力黏度测定有落球法、旋转法和振动法,生产上也先采用毛细管法测出运动黏度乘以密度得出动力黏度。

一、运动黏度的测定原理

运动黏度的测定是通过测定一定体积的油品在重力的作用下,以均速的层流流经毛细管的时间来得出运动黏度的,其测定原理是根据泊塞耳方程式,即

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8VL} p \tau \quad (23-6)$$

式中 η ——动力黏度, $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$;

π ——3.141 6;

L ——毛细管的长度, cm ;

r ——毛细管的半径, cm ;

V ——在 τ 时间内液体流出的体积, cm^3 ;

τ ——油品流出 V 体积所需的时间, s ;

p ——油品流动所受的压力, Pa 。

又根据压力 $p = \rho gh$ 及 $\nu = \frac{\eta}{\rho}$, 可以推导出式 (23-7), 即

$$\nu = \frac{\pi r^4}{8VL} h \rho g \tau \quad (23-7)$$

式中 ν ——运动黏度, cm^2/s ;

π ——3.141 6;

L ——毛细管的长度, cm ;

r ——毛细管的半径, cm ;

V ——在 τ 时间内液体流出的体积, cm^3 ;

τ ——油品流出 V 体积所需的时间, s ;

ρ ——油品密度, g/cm^3 ;

h ——油品液柱的高度, cm ;

g ——重力加速度。

对于一定的毛细管来说,其尺寸、油品液柱的高度及重力加速度等均为常数,因此如果用 C 来代表即

$$C = \frac{\pi r^4}{8VL} hg \quad (23-8)$$

则有 $\nu = C\tau$ ，平常实验室购买回来的每支毛细管均标明常数 C ，因此，只要测定油品在毛细管中的流动时间就可以测出油品的运动黏度。

二、用于测定重油运动黏度的主要仪器设备

用于测定重油运动黏度的主要仪器设备有恒温槽、逆流式毛细管黏度计、水银温度计、秒表等，这些仪器设备的具体要求如下。

(1) 恒温槽。槽壁一般用透明的材料制成，或者有观察窗，恒温槽的外形结构在密度测定的章节已介绍。恒温范围通常为 $-50 \sim +100^{\circ}\text{C}$ ，在设定温度下，对于精密的黏度测定，要求温度波动不超过 $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$ ，对于工业黏度测定，要求温度波动不超过 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。用于恒温的介质可以是水或其他液体，表 23-2 所示为不同温度下所使用的恒温浴液体。

表 23-2 不同温度下所使用的恒温浴液体

试验温度 ($^{\circ}\text{C}$)	恒 温 浴 液 体
50~100	透明矿物油，丙三醇（甘油）或 25% 的硝酸铵水溶液
20~50	水
0~20	水与冰的混合物或者乙醇和干冰混合物
-50~-0	乙醇与干冰的混合物；在无乙醇的情况下，可用无铅汽油代替

(2) 温度计。精密的黏度测定要求使用分度为 0.01°C 的水银温度计，而工业黏度测定要求使用分度为 0.1°C 的水银温度计。

(3) 计时器。一般要求采用分度值不大于 0.1s 的秒表或其他计时设备，其准确度在 $\pm 0.07\%$ 以内。

(4) 逆流毛细管黏度计（见图 23-1）。其结构由支持管和通气管两部分组成，中间用 U 形弯管连接，整体结构分为计时球（图中 J、C 为计时球，两球间有 I、E、F 3 条计时标线），毛细管（图中 R 部分）和储器（包括上储器 D 和下储器 A）。计时球位于支持管下部，上储器位于通气管的上部，在测定前用于存储样品；下储器位于支持管最下端，下储器的作用是使重油液体在流动时液柱上下波动较小，减少因液柱高度改变引起的误差，起缓冲作用。重油在黏度计中在静压力下流出。毛细管在上储器之下，毛细管的横截面应为圆形，而且在整个长度上直径要一致，不能看出膨胀、歪斜和弯曲的现象。毛细管黏度计要求有足够的长度（ $100\text{mm} \pm 3\text{mm}$ ），以免由于末端效应引起误差，另外，其所有的焊接处应保持光滑，由较宽部分过渡到狭窄部分要做成光滑喇叭口。

(5) 其他辅助设备。电烘箱、真空泵或其他抽气设备、线坠或其他调垂直设备、乳胶管、有机溶剂、铬酸洗液、毛细管黏度计清洗装置等。

三、测定步骤

1. 黏度计的选择

按国标 GB 265—1988 要求规定，试样在黏度计中的流动时间应控制在 $300\text{s} \pm 180\text{s}$ 范围内，还明确指出毛细管内径为小于或等于 0.4mm 的黏度计要求流动时间不少于 350s ，而其他的黏度计要求流动时间不少于 200s 。其目的是限制重油在毛细管中的流动速度，保证液体在毛细管中形成层流。如果流速过快，超出一定范围形成湍流，就不适用于泊塞耳方程式，同时流速过快也存在着流出时间太短而存在时间读数误差的问题。当然如果流

速过慢,则存在着在测定过程中温度难以恒定的问题,也会造成测定结果不准。但在 0℃ 时,用冰水混合物较易达到恒温,所以在 0℃ 测定时允许流动时间达到 900s。

2. 温度的选择

根据重油在常温下的黏稠程度来确定测定运动黏度时的恒定温度。重油在常温下的黏稠程度越高,测定运动黏度时的恒定温度就越高,也就是要保证在测定运动黏度时样品具有良好的流动性。

装好样品的黏度计必须置于恒温浴中足够的时间才能保证样品达到恒定的温度,表 23-3 所示为黏度计在恒温浴中的最少恒温时间。

3. 分析步骤

(1) 试验准备。进行运动黏度测定的重油样品如果含有游离水分或机械杂质,会影响到测定的准确度,因此在测定前必须进行脱水处理并且滤去机械杂质。对于黏度大的样品进行脱水过滤,可以利用水流泵或其他真空泵进行吸滤,也可以加热到 50~100℃ 的温度下进行脱水过滤。

往运动黏度计中装入样品时,必须保证样品有较好的流动性,否则很难将样品装入,如果样品在常温下不流动,必须将样品加热使其能流动方能装样。样品装入方法是将黏度计倒置并将通气管插入装样品的容器中,用吸耳球在支持管的管口将样品吸到上储器中,一直吸至充满上储器液位达到装液标线后停止装样。用拇指堵住支持管的管口将黏度计提起,擦净通气管管口的油样,在通气管管口套上乳胶管并用夹子夹住,黏度计恢复正常状态,注意不要使上储器出现气泡或裂隙。最后,将装好样品的黏度计放入准备好的恒温浴中,用夹子固定在支架上,同时必须保持黏度计处于垂直状态。在固定黏度计的附近支架固定温度计,温度计水银球的位置接近毛细管中心点的水平面,要测温的刻度位于恒温浴液面上的 10mm 处。如果采用全浸式的温度计,假如其测温刻度露出恒温浴液面,则按式 (23-9) 修正温度,即

$$\Delta t = kh(t_1 - t_2) \quad (23-9)$$

式中 k ——常数,水银温度计取 0.001 6,酒精温度计取 0.001 0;

h ——露出液面的水银柱或酒精柱高度,用温度表示;

t_1 ——测定黏度时的规定温度,℃;

t_2 ——温度计露出液面部分的空气温度,℃。

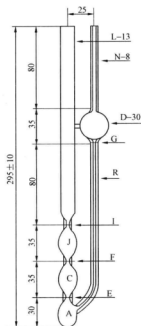


图 23-1 逆流毛细管黏度计

A—下储器；C (J)—计时球；
D—上储器；E、F (D)—计时标线；
G—装液标线；L—支持管；
N—上通气管；R—毛细管

表 23-3 黏度计在恒温浴中的最少恒温时间

试验温度 (℃)	恒温时间 (min)	试验温度 (℃)	恒温时间 (min)
80, 100	20	20	10
40, 50	15	-50~0	15

试验时取 $t_1 - \Delta t$ 作为温度计上的温度读数。

(2) 样品分析。运动黏度计在恒温浴中按表 23-3 规定的时间进行恒温, 应确保试验温度恒定在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。达到恒定温度后, 可以开始试验。放开通气管上的橡皮管夹子, 样品在重力的作用下开始往下流动, 当液面达到标线 E 时, 启动一个秒表; 当液面达到标线 F 时, 停止秒表, 启动另一个秒表; 当液面达到标线 I 时, 停止另一个秒表。记录样品从标线 E 到标线 F 的流动时间 τ_1 及标线 F 到标线 I 的流动时间 τ_2 , 图 23-1 所示的逆流运动黏度计 C、J 两个计时球有不同的常数, 一次测定实际上完成了一次平行试验, 根据两个流动时间可以计算出两个运动黏度值。在测定过程中, 确保样品在流过毛细管及计时球时不要出现气泡或裂隙。

在温度为 $t^\circ\text{C}$ 时的运动黏度和动力黏度分别为

$$\nu_t = C\tau_t \quad (23-10)$$

$$\eta_t = \rho\nu_t \quad (23-11)$$

四、注意事项

重油的黏度随着温度升高而减小, 随着温度降低而增大, 只要温度有微小的波动, 就造成黏度变化而形成误差, 因此, 恒温是很重要的。

重油中有杂质存在会影响重油在毛细管中的流动, 特别是当杂质黏附在毛细管内壁时, 会使重油在毛细管中的流动时间延长, 造成测定结果偏高, 重复性差。如果重油中的游离水分多, 也会增加重油在毛细管中流动的阻力。此外, 水分在高温下会气化, 在低温下会凝固, 均影响重油在毛细管中的正常流动, 影响测定的准确度, 因此, 试样在试验前应脱水和滤掉机械杂质。

试样中不能有气泡, 如果有气泡的话, 既影响到装样的体积, 也会在毛细管中形成气塞, 增大流动阻力, 使流动时间延长, 测定结果偏高。

试验时要将黏度计调成垂直状态, 如果黏度计倾斜, 会改变液柱高度, 从而改变压力大小, 使试验结果产生误差。

第三节 恩 氏 黏 度

一、测定原理

恩氏黏度是在某温度下从恩氏黏度计流出 200mL 所需时间与蒸馏水在 20°C 时流出相同体积所需时间之比。比值越大, 也就是样品在恩氏黏度计中的流动时间越长, 样品的黏度就越大。试验过程中样品的流出应为连续线型, 如果不是连续线型则试验失败, 测定结果偏大。

二、仪器及材料

用于恩氏黏度测定的仪器包括恩氏黏度计、温度计、电加热装置、接收瓶、秒表等。

(1) 恩氏黏度计。恩氏黏度计的外形结构见图 23-2, 恩氏黏度计主体上由内容器、外容器和金属三脚架组成。外容器实际上相当于恒温槽的作用, 装有用于恒温的液体, 温度在 80°C 以下时, 采用的恒温液体为水, 温度在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 时, 采用的恒温液体为润滑

油。外容器还设有搅拌器和温度计，搅拌器用于搅拌恒温液体，加速恒温。内容器用于盛样品，它装在外容器的水浴或油浴中，2个容器均用黄铜制造，由3根支持杆及流出管固定。内容器底部为长半球形，经过磨光并镀金，上面设有凸形盖，盖上有2个孔，中心孔用于插入木塞堵塞流出管，侧孔用于插入温度计。内容器中有3个向上弯成直角的小尖钉，作为控制油面高度和仪器水平度的指示器。用来放置仪器的金属三脚架由1个圆圈和三条长脚组成，其中2条脚有水平调节螺钉。

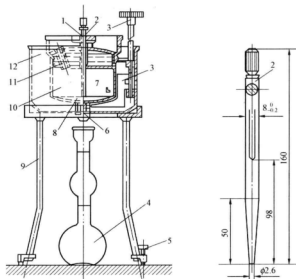


图 23-2 恩氏黏度计外形

- 1—木塞插孔；2—木塞；3—搅拌器；4—接收瓶；5—水平调节螺钉；6—流出孔；
7—小尖钉；8—球形底；9—铁三脚架；10—内容器；11—温度计插孔；12—外容器

(2) 温度计。用于测量样品的温度和恒温液体的温度，共有两支，一支用于外容器，另一支用于内容器。

(3) 接收瓶。用于接收恩氏黏度计流出的样品，接收瓶有两种（见图 23-3），一种是瓶颈刻线为 100mL 的，另一种是宽口而带有两道刻线的，两道刻线表示 100mL 及 200mL。最高刻线至瓶口容积不少于 60mL。

(4) 秒表。用于测定计时，要求分度值为 0.2s。

(5) 润滑油。作为恒温液体，要求 50℃ 时运动黏度为 20~60mm²/s，开口闪点不低于 180℃。

(6) 溶剂油。用于内容器清洗。

三、分析步骤

1. 恩氏黏度计水值的测定

恩氏黏度计的水值是指蒸馏水在 20℃ 时从黏度计中流出 200mL 所需的时间（s）。在测定前，内容器必须用石油醚、95%乙醇和蒸馏水洗涤并吹干待用，而接收瓶也要用铬酸

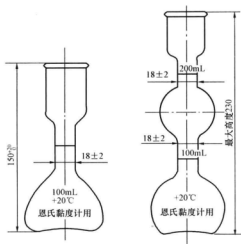


图 23-3 接收瓶的外形

洗液和蒸馏水清洗干燥后待用。测定时，将新蒸馏的蒸馏水注入内容器，直到 3 个尖钉的尖端刚露出水面为止，调节 3 脚的调节螺栓直到 3 个尖钉的尖端处于同一平面；同时，在外容器注入蒸馏水，直到浸到内容器的扩大部分为止，调节电加热装置进行加热恒温，直到内外容器的水温在 5min 内温度变化不超过 0.2℃ 时可开始实验。提起木塞，启动秒表计时，观察水流情况，要求水流成连续线形，当凹液面的下边缘到接受瓶的 200mL 刻线时，停止秒表，记录流出时间。

2. 试验油样的预处理

如果油样中含有游离水分、机械杂质、气泡，则容易对测定结果产生影响。含有水分可以采用往油中加入煅烧并冷却后的食盐(NaCl)、硫酸钠(Na₂SO₄)或无水氯化钾(KCl)进行摇动，静止后用滤网过滤；而机械杂质则可以用 576 孔/cm² 的金属滤网；含有的不易消失的气泡，可以将试样瓶连接真空泵减压 10min 除去。

3. 样品分析

测定前，恩氏黏度计内容器和接收瓶同样要求清洗干净并保持干燥。测定时将预加热到略高于规定温度的样品加入内容器，油面略高于尖钉的尖端；同时，在外容器注入恒温液体进行加热恒温（按不同的规定温度加入蒸馏水或润滑油），当样品达到规定温度后还必须恒温 5min，使温度恒定在 ±0.2℃；稍微提起木塞，排掉多余油样，使尖钉的尖端刚露出油面，再塞上木塞。开始实验时，在流出口放接收瓶，提起木塞（提起位置与测定水值一样，不能拔出木塞）开始计时，当油面到达 200mL 刻线（泡沫不计）时停止计时，记录流出时间。结果计算式为

$$E_t = \frac{\tau_t}{K_t} \quad (23-12)$$

式中 τ_t ——样品在规定温度下从恩氏黏度计中流出 200mL 所需时间，s；

K_t ——恩氏黏度计水值，s。

四、注意事项

- (1) 流出管是恩氏黏度计的主要部件，管内表面经过仔细磨光和镀金，使用注意不要弄脏。
- (2) 黏度计的水值应定期检查。更换流出管时，应重新校正“水值”。
- (3) 在测定时流出的油品成线形，不能断线。
- (4) 试样在测定时应保持恒温，要求温度变化不超过 0.1℃。
- (5) 试样在测定前应去除机械杂质和水分，并且不能有气泡。

(6) 试验时要求恩氏黏度计调成水平。

(7) 每次测定“水值”时要求将内容器、木塞、接收瓶清洗干净，否则“水值”偏大，而且“水值”测定要用蒸馏水，不用除盐水。

第四节 重油的黏温特性

一、黏温特性的定义

重油的黏度随着温度升高而减小，随温度降低而增大，这种黏度随着温度发生变化的特性就是黏温特性。重油的黏度是表征重油流动性的指标，而黏温特性是表征重油在不同温度下流动性能的指标。

二、黏温特性的表示方式

1. 黏度比

是指重油在 50℃ 下的运动黏度与重油在 100℃ 下的运动黏度的比值。比值越小，重油的黏度随着温度的变化程度就越小；相反，比值越大，重油的黏度随着温度的变化程度就越大。

2. 黏温系数

即黏度平均温度系数（即温度变化 1℃ 时黏度的变化值）乘以 100 所得数值，计算式为

$$\text{黏温系数} = \frac{\nu_0 - \nu_{100}}{(100 - 0)\nu_{50}} \times 100 = \frac{\nu_0 - \nu_{100}}{\nu_{50}} \times 100 \quad (23-13)$$

式中 ν_0 ——油样在 0℃ 时的运动黏度， mm^2/s ；

ν_{100} ——油样在 100℃ 时的运动黏度， mm^2/s ；

ν_{50} ——油样在 50℃ 时的运动黏度， mm^2/s 。

黏温系数越小，黏度随着温度的变化程度就越小；相反，黏温系数越大，黏度随着温度的变化程度就越大。

3. 黏度指数

将黏度随温度变化程度小的标准油与黏度随温度变化程度大的标准油进行比较，而得出黏度随温度影响而变化程度的相对数值。计算式为

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (23-14)$$

式中 VI——油样的黏度指数；

U——油样在 37.8℃ 时的黏度， mm^2/s ；

L——黏度随温度变化程度小的标准油在 37.8℃ 时的黏度， mm^2/s ；

H——黏度随温度变化程度大的标准油在 37.8℃ 时的黏度， mm^2/s 。

4. 发电用燃料油对黏温特性的要求

发电用燃料油一般是分馏出汽油、柴油等轻质油后留下来的重质油，因此，有些燃料油在常温下非常黏稠已无流动性。为了便于输送，往往要加热使重油流动，所以必须消耗

热能。从这个角度来说,要求燃料油黏度随温度变化的程度大越好,这样既能够节约加热用的热能又能节约用于输送的电能。

三、测定黏度及黏温指数对电力生产的意义

黏度是燃料油的一个很重要的指标,黏度大小直接影响到燃料油的流动性,重油的黏度越大其流动性就越差,输送重油所消耗的热能和电能就越多,因此,选用黏度小的重油更加有利于存储和输送。同时,从黏温特性来说,黏度随温度变化的程度大的重油更能节约加热用的热能。

黏度还是判断油质优劣的重要指标。油品的黏度一般随馏程的增高而增大,同一馏程,因其化学组成不同,黏度也不同,其中以烷烃最小,带长侧链和多侧链的环烷烃最大,因此,黏度小的重油品质相对较好。黏温指数与重油的化学组成也有关系,烃类物质中以烷烃黏温指数最大,正构烃大于异构烃,环烷芳香混合烃最大,因此,通过计算黏温指数可以评定、比较和改变重油的黏温特性。

此外,黏度是划分重油牌号的依据。例如进口燃料油的牌号划分主要根据 50℃ 时的运动黏度来分类,它们分为 50℃ 时运动黏度大于或等于 180mm²/s 和 50℃ 时运动黏度大于或等于 380mm²/s 两大类,即 180 号和 380 号两类。

第二十四章 燃料油中灰分和机械杂质含量的测定

第一节 燃料油中灰分含量的测定

燃油中的灰分是指燃油在规定的条件下灼烧后所剩下的不可燃物质，灰分是燃油中的矿物质在高温反应后的产物，通常采用百分数来表示含量。油中的矿物质主要组成成分为环烷酸的钙盐、镁盐和钠盐，约占灰分总量的 20%~30%。燃油的灰分成分与煤灰成分相似，含有硫、硅、钙、镁、钠、铝、铁、锰等的氧化物，有些原油如奥里油含有钒、磷、铜、镍等的氧化物。灰分的颜色由组成灰分的化合物决定，通常有白色、浅黄色或赤红色。通常燃油中的矿物质很少，一般含量占重油的几万分之一或十万分之一。

一、燃油中灰分的来源

灰分的来源主要有以下方面：

(1) 在原油形成过程中带来的，还有一部分来自于油品的加工过程，如残留的酸、碱、碱盐类和白土。

(2) 油品在储运、精制过程中，由于设备腐蚀或污染而混入的铁锈等杂质。

二、方法的要点

采用无灰滤纸作为引火芯，点燃放在瓷蒸发皿中的燃油，使其只剩下灰分和残留的碳，然后将碳质残留物在 775℃ 的高温下加热转化为灰分。

三、材料和仪器

(1) 瓷坩埚或瓷蒸发皿。用于盛放燃油，使燃油在常温下燃烧至只剩下灰分和残留的碳。测定燃油的灰分时，不能直接将样品放入高温炉中灼烧，否则样品会爆燃，从瓷坩埚或瓷蒸发皿中溅出，严重影响测定。

(2) 电热板或电炉。用于加热含蜡或黏稠的燃油，有利于燃油在常温下燃尽。

(3) 高温炉。灼烧碳质残留物，可控温。

(4) 干燥塔。起干燥作用，灼烧后的样品放入干燥塔中干燥，防止样品在高温下吸潮影响测定结果。

(5) 定量滤纸。无灰滤纸。

四、分析方法

测定时，样品量以生成 20mg 灰分为限，如果生成的灰分太少则影响测定的准确度，样品量应控制在 25~100g。初次测定称取的样品量为 25g，如果生成的灰分太少，则增加样品量，但最多不要超过 100g。

将一张定量滤纸折成四折并在距其顶端 5~10mm 处将顶端剪去作为引火芯，卷成圆锥形安稳地插入样品油中，要将大部分的样品盖住，目的是避免试油在燃烧时将含有矿物

质的固体微粒随气流带走。试油完全将滤纸浸透后，就可以点火燃烧。对于含水量较多的样品可以将样品放在加热板上缓慢加热使水分慢慢蒸发，同时对含蜡或比较黏稠的样品，必须在加热板上边加热边燃烧，加热可使试油能够更加容易浸透滤纸帮助燃烧。试油燃烧之后，将盛有残渣的瓷坩埚或瓷蒸发皿放入 775℃ 的高温炉灼烧，但需防止样品爆燃冲出将矿物质固体微粒带走。最好是在低温下将盛有残渣的瓷坩埚或瓷蒸发皿放入高温炉，再将温度升至 775℃ 进一步灼烧，遇到残渣难以烧成灰的情况可以滴入几滴硝酸铵 (NH_4NO_3)，其目的是助燃。残渣成灰后，瓷坩埚或瓷蒸发皿在空气中的放置时间不能太长，防止由于吸潮而影响结果。

测定结果的计算式为

$$X = \frac{G_1}{G} \quad (24-1)$$

式中 G_1 ——灰分的质量, g;

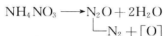
G ——试油的质量, g。

五、油样在低温下燃烧应注意的问题

试油在试验前需充分摇匀后才能称取。由于矿物质在试油中分布不均匀,因此,必须摇匀称取的样品才具有代表性,对于含蜡或者黏稠的样品需加热使其具有流动性再摇匀。

滤纸折成的圆锥体应紧贴瓷坩埚或瓷蒸发皿,而且必须等试油完全浸透滤纸后才能点火,否则若试油未完全燃烧而滤纸已烧完则起不了“灯芯”作用。掌握燃烧速度,维持火焰高度为10cm,防止试油飞溅,防止过高的火焰将灰分微粒带走。

试油必须完全燃烧后才能移到高温炉中煅烧，防止爆燃将灰分微粒带走；遇到残渣难以烧成灰的情况，可以滴入几滴 NH_4NO_3 助燃。因为 NH_4NO_3 在加热时分解可逸出新生态氧可促进难燃物质氧化分解，反应式如下：



测定含水的试样时,开始时要缓慢加热,使试油不溅出,让水分慢慢蒸发,直到浸透试样的滤纸可以燃着为止。如果试样含水较多,在加热时会产生泡沫而溢出,此时可在称有试样的坩埚内加入 1~2mL 异丙醇。如果仍不能进行试验,则重新称取试样,加入 10mL 等体积的异丙醇和甲苯混合液,与试样混合均匀后再进行试验。

测定黏稠的或含蜡的试样，燃烧开始后调整加热，使试样不至溅出，也不从坩埚边缘逸出。

六、燃油中灰分的危害

燃油灰分质量指标应为 $A_{ar} < 0.3\%$ ，实际上大部分燃料油的灰分均小于 0.05% 。虽然燃油中灰分含量很低，但是对锅炉的危害还是十分严重的，表现在以下方面：

- (1) 形成灰分的矿物质会对油嘴、输油泵、阀门产生磨损,同时还影响燃油的雾化。
- (2) 燃油灰分中含有钒、钠等碱金属,会在水冷壁、过热器、再热器等高温受热面上形成高温黏结灰,影响传热效果。
- (3) 高温积灰中含有较多的五氧化二钒 (V_2O_5) 及由钠形成的含硫酸的复盐,它们

都会破坏金属表面的氧化保护膜，从而在过热器和再热器中发生高温腐蚀。

(4) 灰分在低温受热面上沉积，除了使受热面低温腐蚀加剧外，还可能堵塞空气预热器管，严重时还可能因透风阻力大、风量不足而影响锅炉出力。

第二节 燃料油中机械杂质含量的测定

燃油中的机械杂质是指油中不溶于溶剂（汽油、苯）的处于沉淀状态或悬浮状态的物质。它包括砂粒、纤维、黏土、铁屑粒、尘埃等无机物质，也包括不溶于有机溶剂的有机物质如碳青素和碳化素等。存在形态包括固体状态如砂粒、铁屑粒，溶解状态如各种添加剂，乳化状态如硅油、清洗剂。

一、机械杂质的来源

油中的机械杂质通常来源于以下方面。

(1) 石油在精制过程混入的。例如经过白土精制的油品，其大部分的机械杂质为白土的微粒。而用其他方法精制的油品，机械杂质则多为铁锈、矿物盐。

(2) 外界污染带来的。例如在运输、存储时落入的，或者因容器清洗不干净、容器密封不严而混入的铁锈、飞入的尘土。

(3) 由燃油的添加剂带来的。如果添加剂纯度不足，则应增加燃油的机械杂质含量。

(4) 燃油在运行过程中，由于输油管道的脏污或锈蚀而增加油中杂质。

二、油品机械杂质的表示方法

1. 颗粒度

以每 100mL 油品中各种粒度的杂质的个数来确定污染度等级，等级越低其污染程度越低，也就是油的机械杂质越少。污染度等级是根据美国航空航天工业联合会标准 NAS1638 的规定来确定的，共分 14 个等级，NAS1638 标准规定的污染度等级见表 24-1。

表 24-1 NAS1638 标准规定的污染度等级

等级	颗粒/100mL 液体				
	5~15 μ m	15~25 μ m	25~50 μ m	50~100 μ m	>100 μ m
00	125	22	4	1	0
0	250	44	8	2	0
1	500	89	16	3	1
2	1000	178	32	6	1
3	2000	356	63	11	2
4	4000	712	126	22	4
5	8000	1425	253	45	8
6	16 000	2850	506	90	16
7	32 000	5700	1012	180	32
8	64 000	11 400	2025	360	64
9	128 000	22 800	4050	720	128
10	256 000	45 600	8100	1440	256
11	512 000	91 200	16 200	2880	512
12	1 024 000	182 400	32 400	5760	1024

颗粒度常用于表示汽轮机的润滑油、调节系统的抗燃油的污染度。

2. 质量分数

以油品中不溶于溶剂的物质质量占油品质量的百分比来表示,质量分数的表示方法用于表示燃料油中机械杂质含量。

三、定量分析法测定原理

采用溶剂稀释测试油,油中的机械杂质不溶于有机溶剂,用定量滤纸或其他滤器过滤,将油中所含的固体悬浮粒子分离出来,再用溶剂将油全部冲洗干净,进一步烘干和称重,测定结果以百分数表示。

测定油品中所含机械杂质的溶剂,主要为能够溶解油类的有机溶剂,常用的有机溶剂有溶剂汽油和苯。溶剂汽油可以溶解煤油、柴油、润滑油、石蜡等油品和中性胶质,不能溶解沥青质、沥青质酸及酸酐,也不溶于水。因此,经精制及胶质、沥青质含量少的油品可采用溶剂汽油作为溶剂。

苯可以溶解煤油、柴油、润滑油、石蜡等油品和中性胶质,也能溶解沥青质、沥青质酸及酸酐。但苯不能溶解碳青质,并只能微溶于水。一般测定重油等深色油品或含添加剂油品的机械杂质时,可用苯作为溶剂。

乙醇能溶解于水并和水以任何比例相混合,乙醚可溶解于乙醇。因此,遇到试样含水多而难过滤时,可加入乙醇-乙醚混合液,利用乙醇除去水分以利过滤。乙醇能溶解沥青质、沥青质酸及酸酐,因此在测定含添加剂的油品杂质时,可用乙醇-乙醚混合液冲洗沉淀。

四、测定步骤

在 100°C 时称取运动黏度不大于 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的燃料油 100g ,称取运动黏度大于 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的燃料油 25g ,称取含蜡或难以过滤的燃料油 50g ,机械杂质含量大于 1% 的样品 10g 。往样品中加入温热的溶剂油或者苯,重油等深色石油一般采用溶解性能更好的苯作为溶剂。溶剂的加入量方面,在 100°C 时运动黏度不大于 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的燃料油溶剂的加入量为样重的 $2\sim 4$ 倍, 100°C 时运动黏度大于 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 的燃料油溶剂的加入量为样重的 $4\sim 6$ 倍,重油溶剂的加入量为样重的 $5\sim 10$ 倍,含添加剂的燃料油溶剂的加入量为样重的 $10\sim 12$ 倍。利用温热的溶剂油或者苯将燃料油溶解之后,趁热将溶液通过恒重的滤纸过滤,滤纸放在装在漏斗架上的漏斗上,过滤时倒入溶液不能超过滤纸的 $3/4$,用热溶剂油或苯把残留在烧杯上的沉淀洗到滤纸上。对于难以过滤的样品,例如含水的难过滤样品,需将溶液静止 $10\sim 20\text{min}$,再将样品倒在滤纸上,往烧杯中的沉淀加入样重 $5\sim 6$ 倍的乙醇-乙醚混合溶液,将烧杯中的沉淀用乙醇-乙醚混合溶液及温热的苯洗到滤纸上。此外,还可以用减压抽滤和保温滤杯,或者用红外灯泡保温措施来测定难以过滤的样品。采用减压抽滤时应将滤纸或微孔玻璃过滤器固定在抽滤瓶上,抽滤瓶连接抽气泵,抽滤时,滤纸应湿润使紧贴漏斗,控制抽滤速度使溶液成滴状,不允许成线状。一直清洗到滤纸上没有试样的痕迹、滤液清晰为止。将带沉淀的滤纸或过滤器冲洗完毕,再将带沉淀的滤纸放入恒重的称量瓶中,在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥 1h ,在干燥塔中冷却后称量,重复干燥及称量,直到前后两次称取的质量不超过 0.0004g 为止。使用滤纸过滤时,必须做溶剂空白试验校正。

结果计算式为

$$X = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (24-2)$$

式中 m_2 ——带有沉淀的滤纸和称量瓶的质量, g;

m_1 ——滤纸和称量瓶的质量, g;

m ——样品的质量, g。

五、定量分析法的注意事项

燃料油中的机械杂质是油中不溶于溶剂(汽油、苯)的沉淀状态或悬浮状态的物质,因此油中的机械杂质是不均匀的,测定前应充分摇匀,否则测定结果没有代表性。溶剂在使用前应经过滤处理,以免溶剂中的杂质和水分影响测定结果。溶剂的选择方面,应根据油品的性质来选择溶剂,深色油品一般采用苯作为溶剂。滤纸的选择也应注意,滤纸的疏密、厚薄均会影响测定结果,一般采用中速定量滤纸,滤速控制在 31~60s。

滤纸在使用前必须干燥恒重,干燥时不能与带有沉淀的滤纸一起干燥,以免空滤纸吸收溶剂及油类蒸汽,影响滤纸恒重。带有沉淀的滤纸干燥后,到了规定的冷却时间时,应立即称量,以免滤纸吸湿影响恒重。

测定深色油品的机械杂质含量时,一般比较难以过滤,所以通常会采用抽滤泵减压抽滤协助过滤。抽滤速度应控制在使溶液成滴状,不允许成线状,否则很容易使滤纸被抽破,导致试验失败。采用苯作为溶剂时,由于苯有毒性,所以过滤与干燥等操作必须在通风好的房间或在通风柜中进行。

六、燃油中机械杂质的危害

燃油中的机械杂质是有害成分。对轻油来说,机械杂质会堵塞油路,促使生胶或腐蚀;对锅炉燃料来说,机械杂质会堵塞喷嘴,降低燃烧效率,增加燃料消耗。因此,一般燃油在使用前应用过滤网过滤。

第二十五章 燃料油中水分含量的测定

第一节 燃油中水分的来源及存在形式

一、燃油中水分的来源

燃油中水分的来源主要有以下几方面：

(1) 外界的渗入。大部分的燃油比较黏稠，因此，在输送和存储过程需要通过加热来保证其流动性，水蒸气会通过管道破损的地方渗入到油中。

(2) 燃油接触的材料如管道或储油罐干燥不充分，残存的潮气进入油中。

(3) 燃油本身在空气中的吸潮性。燃油吸潮性与油的化学组成有关，油中芳香烃的含量越高，油的吸潮性就越强，另外，油中存在的一些极性物质如醇、酸、金属皂物等，也会增加油的吸潮性。

(4) 燃油本身氧化可能产生水分。

二、燃油中水分的存在形式

燃油中的水分通常以下面三种形式存在。

(1) 游离或沉积水。水分以水滴的形态悬浮于油中，在一定的条件下，小水滴聚集为大水滴，并与油分离沉降于设备、容器底部，可直接排掉，多发生在黏度较大的油中。

(2) 溶解水。溶解于水中成呈均匀的单相体系的水，它与油分子结合紧密，一般难以除去，必须采用真空雾化法才能除去。由于水在油中的溶解系数很小，所以通常油中的溶解水含量较小。

(3) 乳化水。这是油中存在的一些表面活性物质或者石油产品在精制过程中残留在燃油中的极性物质，降低了油与水的界面张力，使油与水结合形成稳定的、较难分离的乳化状态。乳化状态形成的机理是：表面活性物质的分子由极性基团和非极性基团组成，极性基团如—OH、—SO₃H等典型的亲水基团，易“溶入”水相，而非极性基团主要是长链的烃基（—R），为亲油基团，易“溶入”油相。当油—水界面处的这类物质超过某一饱和浓度时便溶入油相（或水相），形成稳定的“胶束”，“胶束”越多，乳化越严重。乳化液分为油包水（W/O）和水包油（O/W）两大类，具体形成哪一种类型的乳化液取决于以下的因素：

1) 表面活性物质的影响。如果为一价金属（K或Na）的皂化物时，其极性较强，易溶入水中，此时水为外相，形成水包油；若为高价金属（Al或Ca）的皂化物时，其非极性较强，易溶于油，此时油为外相，形成油包水乳化液。

2) 两相浓度的影响。少量水加入大量油中，易形成W/O乳化液，若再加大水的浓度到某一点，W/O乳化液变为O/W乳化液。

3) 乳化剂的亲水亲油平衡法。乳化作用是由于亲水基和亲油基共同作用引起的，两

者的平衡用“HLB”值表示，完全没有亲水基的 HLB 定为 0，完全没有亲油基的 HLB 定为 20，则 HLB 值处于 3.5~6 的乳化剂易形成 W/O 乳液，HLB 值处于 8~18 的乳化剂易形成 O/W 乳液。

三、影响水在燃油溶解度的因素

(1) 油品的化学组成。油品中烷烃的吸水性最弱，环烷烃较强，芳香烃的吸水性则最强，油中芳香烃的含量越多，则吸水性越强。

(2) 空气的相对湿度。在其他条件相同的情况下，空气的相对湿度越大，同一油品的水溶解度越大。

(3) 温度。在一定的范围内，水在油中随温度的升高而增大。这是由于水的介电系数随温度的升高而降低，极性降低后会更易溶于油中。

第二节 蒸 馏 法

一、蒸馏法的测定原理

蒸馏法是利用燃油与水分的沸点不同来达到分离目的的。蒸馏时，将燃油与有机溶剂（溶剂汽油）混合在一起进行蒸馏来测定燃油中的含水量。加入有机溶剂一方面降低了油样的黏度，避免含水油在沸腾时引起冲击和起泡现象，便于水分蒸发出来，另一方面，溶剂蒸馏后不断地回流到烧瓶中，可使水、溶剂、油的混合物的沸点不升高，防止过热现象，便于将水携带出来。

二、测定步骤

1. 测定所需要的仪器设备和材料

(1) 水分测定仪。见图 25-1，由 500mL 的圆底烧瓶、水分接受器（见图 25-2）、长度为 200~300mm 的直管式冷凝管（见图 25-1）及电热板组成。水分测定仪各部分的连接一般用磨口塞或软木塞连接。接受器 0.3mL 以下分 10 等分线，0.3~1mL 之间采用 7 等分线，1~10mL 之间每刻度为 0.2mL。

(2) 溶剂。工业溶剂油或直馏汽油在 80℃ 以上的馏分，使用前必须过滤或脱水。

2. 样品分析步骤

样品充分摇匀，使油中的水分分布均匀，这样的测定结果才具有代表性，对于含蜡或比较黏稠的样品必须加热后才摇匀。测定时所采用的样品量根据油中含水量的高低而定，一般来说含水量小于 10% 的样品其样品量采用 100g，含水量大于 10% 的样品要求减少样品量为 50g 以保证蒸馏出来的水分不超过 10mL。样品称量时先称量已干燥过的蒸馏瓶，然后将样品沿着玻璃棒注入蒸馏瓶中，注意不要将样品沾到瓶口或者瓶子上部溶剂浸不到的地方，以免影响结果的准确度，称量注入样品后的蒸馏瓶质量，再往蒸馏瓶中加入 100mL 溶剂摇匀，加入一片浮石以防止爆沸。

接下来安装水分仪。将已干燥过的水分接受器的支管连接到蒸馏瓶，再连接冷凝管，冷凝管下端的切口要与水分接受器的支管相对，冷凝管的内壁要用棉花擦干。为防止蒸汽溢出，各连接处涂火棉胶。将冷凝管的进水管接到自来水管上，出水管的出水排到水池，

如果水温与室温相差太大,为防止空气中水分在冷凝管内壁凝结,可在冷凝管上端塞棉花。打开加热板开始升温,溶剂开始回流,蒸馏速度控制在 2~4 滴/s,当接受器收集的水体积不再增加,溶剂上层透明时,可以停止加热,要求回流时间不超过 1h。停止加热后,如果冷凝管中有水分存在,可以用溶剂从上端倒入,将水滴冲到接受器,如果仍未能冲走,可用金属丝将水滴刮到接受器,读出水的体积。

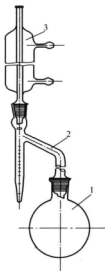


图 25-1 水分测定仪

1—圆底烧瓶；2—接受器；
3—直管式冷凝管

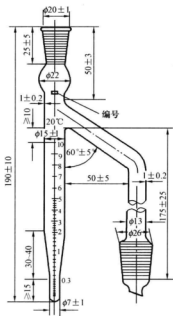


图 25-2 水分接受器

3. 结果计算

质量分数的计算式为

$$x = \frac{V}{G} \times 100 \quad (25-1)$$

体积分数的计算式为

$$y = \frac{V\rho}{G} \times 100 \quad (25-2)$$

式中 V ——接受器收集的水分体积, mL;

G ——样品的质量, g;

ρ ——样品的密度, g/mL。

三、分析过程中注意的问题

(1) 由于水分在油中存在形式的多样化,油中的水分分布不均匀,为了保证油样的代

表性,测定前应混合均匀。

(2) 溶剂汽油等溶剂在测定前应脱水,仪器在测定前也应该干燥,否则会影响测定结果使结果偏高。

(3) 往烧瓶中投入瓷片和浮石的目的是使液体加热至沸腾时形成细小的空气泡,保证均匀沸腾不至于发生爆炸。

(4) 蒸馏含水量高的试油,加热速度不能太快,否则容易产生强烈的沸腾,造成喷油,引起火灾。

(5) 防止加热过快或者塞子漏气,造成水蒸气未经冷凝而逸出,导致结果偏低。

(6) 样品的含水量较少时,适当增加样品量以免影响测定结果。如果收集的水分体积不足 0.3mL,溶剂呈现混浊,可以将接受器放入热水浸泡 20~30min 待澄清后再读数。

四、测定燃油含水量对电力生产的意义

水分是燃油中的不可燃成分,其含量越高,可燃成分就越低,热值就越低。同时水分在蒸发时会吸收热量,也降低燃油的热值。燃油中的水分使燃油的燃烧恶化,并将溶解的盐带入炉膛,引起高温受热面结渣腐蚀和低温受热面积灰,增加不安全因素并提高排烟温度。

燃油中的水分还对电力生产带来其他一些不良的影响,例如在低温下,燃油中的水分会结冰,造成输油管道堵塞。另外,燃油中的水分会加速燃油的氧化和胶化,造成燃油喷嘴工作状态恶化,甚至堵塞喷嘴。

水分对燃油锅炉也有有利的一面,通常会掺入水蒸气燃烧,其好处在于以下方面:

(1) 经“乳化”后的小水滴被包裹在油滴中心,裹水的油滴进入炉膛后,由于水的沸点比油低,水首先蒸发,体积急剧增大,而将油滴“炸”裂成更小的颗粒,有利于油的雾化与蒸发。

(2) 在炉膛高温作用下,水蒸气与油产生化学反应,使较难燃烧的高分子碳氢化合物转变成易于燃烧的低分子碳氢化合物,能有效地抑制炭黑的产生。即使在高温下产生了部分炭黑,仍有可能与水蒸气化合而重新气化。

(3) 水在炉内高温区蒸发和分解要吸收热量,再在较低温度区重新化合,放出热量,能起到均温作用,降低炉内最高温度点,对减少氮氧化物的生成有一定好处。

第三节 其他方法介绍

除了可以采用蒸馏法测定石油产品中的水分含量,还可以采用露点法、质谱法、库仑法、微波法、高周波法等,在这里介绍这些方法的测定原理。

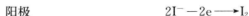
一、库仑法的测定原理

库仑法是一种电化学方法,样品进入电解液(卡尔-费休试剂)后,样品中的水分与电解液中的 I、SO₂ 发生氧化还原反应,在吡啶和甲醇存在下,生成氢碘酸吡啶和甲基硫酸吡啶,消耗的 I 通过电解产生,使氧化还原反应不断进行,直到水分耗尽为止。根据法拉第定律,电解产生的 I 与电解消耗的电量成正比关系,因此,可以通过电解消耗的电量

计算出样品中的含水量，反应式如下：



电解过程中，电极发生的反应如下：



油中的水分含量由式 (24-3) 计算，即

$$W = \frac{10^3 Q}{10\,722 V \rho} \quad (25-3)$$

式中 W ——试油含水量， $\mu\text{g/g}$ ；

Q ——试油所消耗的电解电量， mC ；

V ——试油体积， mL ；

ρ ——试油的试密度， g/cm^3 ；

10 722——电解 $1\mu\text{g}$ 所消耗的电量， μC 。

库仑法可用于测定透明低黏度的油样，但不推荐作为重油含水量的测定方法。因为黏稠的重油一方面不便于用针筒抽取（测试含水量时，用针筒抽取打到电解池中），另一方面，油垢和其他杂质容易污染电极和阴极池而影响测定结果。

二、微波法

水分对微波的吸收能力远远大于油品对微波的吸收能力，据研究，水分对微波的吸收系数与油品对微波的吸收系数之比达到 75 : 1。当对油施加高频电场时，油中的水分对微波的吸收造成能量衰减，而衰减的程度与油中水分的含量高低有关，基于这个原理所制成的仪器可以快速测定油中的含水量。日本 SANKU 公司生产的 SE-200 石油产品水分快速测定仪就是采用微波法进行测定的。全世界多年来都用类似技术，但各家具体测试方法有所不同。最典型的新方法有 TDR 和动态相位 Phase dynamic。该类仪器的特点是便携，总质量只有 300g，由主机和探头组成，不需采样，可在现场测定，测量范围可达 0~99.9%。

三、高周波法

仪器内有一个固定频率，油中的水分含量不同由传感器传进机内的频率就不同，通过与固定频率比较之差，经过频率电流转换器转换成数字显示。测量范围为 0~80%，含水量在 0~1% 时，精度达到 0.01%。SE-100 石油产品水分快速测定仪就是采用高周波法进行测定的。

以上介绍的是三种接触式的快速水分测定仪，还非接触式的快速水分测定仪和在线快速水分测定仪等，测定方法除了以上两方法外，还有近红外光谱法、电磁波法等。



第二十六章 燃料油中全硫含量测定

第一节 燃油中硫的存在形式和常用测定

燃料油中的硫主要以有机硫的形式存在，而硫酸盐等无机硫的含量极低，单质硫的含量也很低。有机硫以硫醇、硫醚、硫化物或二硫化物等形式存在，原油中有数百种含硫烃，目前已验证并确定结构的就有 200 余种，这些含硫烃类在原油加工过程中不同程度地分布于各馏分油中。

燃料油中的硫主要有两种存在形式：通常能与金属直接发生反应的硫化物称为“活性硫”，包括单质硫、 H_2S 和硫醇；而不与金属直接发生反应的硫化物称为“非活性硫”，包括硫醚、二硫化物、噻吩等。对于汽油馏分而言，含硫烃类以硫醇、硫化物和单环噻吩为主，其主要来源于催化裂化（简称 FCC）汽油。因此，要使汽油符合低硫汽油的指标，必须对 FCC 汽油原料进行预处理或对 FCC 汽油产品进行后处理。而柴油馏分中的含硫烃类有硫醇、硫化物、噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩等，其中二苯并噻吩的 4, 6 位烷基存在时，由于烷基的位阻作用而使脱硫非常困难，而且随着石油馏分沸点的升高，含硫化物的结构也越来越复杂。

因为原油中的有机硫在蒸馏时常富集在釜底的重油中，所以轻质油的硫含量极少，原油中的硫分约有 80%~90% 进入重油中。通常低硫重油中含硫量小于 0.5%，高硫重油含硫量则在 1%~3%。

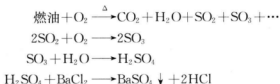
硫是燃油中的有害成分，活性硫与金属发生反应而腐蚀输油管道，同时，油中的硫燃烧生成硫氧化物，不仅腐蚀锅炉设备，排到空气中又对大气造成污染。

测定油样中的全硫方法有很多，包括有库仑法、红外光谱法、X 荧光法、弹筒法、燃灯法、管式炉法等。由于采用库仑法、红外光谱法测定油样的全硫的测定原理和测定步骤与煤样基本上是一致的，为了节省篇幅，这里不再重复介绍。需要提出的是由于油样的挥发性相对与煤样来说更高，在高温下容易发生爆燃而影响测定结果，因此必须采取一定的措施来减缓燃烧。降低炉温是其中的一个措施，采用红外光谱法时，可以将炉温降低到 900℃，而采用库仑法时将炉体改造为 300、600、900℃ 三个温度段，并且延长测定时间使样品充分燃烧。另一个措施是在油样表面覆盖一层石英沙或者 WO_3 等添加剂来减缓挥发速度，并且减少样品量也有利于样品完全燃烧。采用库仑法时，样品量取 25mg，采用红外光谱法时，样品量取 50mg。

第二节 弹筒法

一、弹筒法测定原理

弹筒法是将样品置于弹筒中燃烧，用蒸馏水洗涤，然后用 BaCl_2 沉淀，以沉淀测定燃料油中硫含量。反应式如下：



二、测定方法

弹筒法测定燃料油中硫含量可结合发热量测定同时进行，也可以单独试验。用坩埚称取 0.6~0.8g 的油样，装样的坩埚放在弹筒内环中，弹筒中加入 20mL 蒸馏水，引火线中部插入油中，如果是黏度大的燃油，可以用点火丝。放入样品后，拧紧弹筒盖，充入 O_2 ，压力为 3.0~3.5MPa，充氧时间不少于 30s，通电点火燃烧，燃烧后放入水浴中冷却 10min。弹筒冷却后放气，拧开弹筒盖，检查燃烧皿及弹筒各部件是否有飞溅的样品炭状沉积物，如果有则试验失败，必须重新试验，此时应增加氧气，比前次高 5MPa。如果没有，则试验成功，用蒸馏水洗涤燃烧皿及弹筒各部件，将弹筒的全部洗涤水收集，用滤纸滤去机械杂质，加入盐酸调成弱酸性（使用甲基橙指示剂检查酸碱性）。将样品加热至沸腾，加入 10% BaCl_2 10mL 在不断搅拌下进行沉淀。静置使溶液澄清后，加入几滴 10% BaCl_2 检查是否完全沉淀，如果未完全沉淀，应继续加入 BaCl_2 至完全沉淀为止。在沸腾的水浴中将沉淀陈化 2h，用定量滤纸过滤，沉淀用温水清洗至过滤后的出水没有 Cl^- ，滤液是否有 Cl^- 可用 AgNO_3 检验，将滤纸和沉淀在 815℃ 下灼烧 1h，测定沉淀物的量则得出重油中含硫量。

结果计算式为

$$x = \frac{32.06G_1}{233.42G} \times 100 = \frac{13.73G_1}{G} \quad (26-1)$$

式中 G_1 —— BaSO_4 沉淀的质量，g；

G ——样品质量，g；

32.06——硫元素的分子量；

233.42—— BaSO_4 分子量。

如果分析用的试剂含有硫酸盐的话，必须做空白试验，则油中的含硫量为

$$x = \frac{13.73(G_2 - G_1)}{G} \quad (26-2)$$

式中 G_2 ——分析试样所得 BaSO_4 沉淀的质量，g；

G_1 ——空白试验所得 BaSO_4 沉淀的质量，g；

G ——样品质量，g。

三、弹筒法测定的影响因素

油样在弹筒中的是否完全燃烧,燃烧生成的气体是否完全被吸收直接影响测定结果,油样在弹筒中是否能燃烧完全与充氧量、样品质量有关,充氧量不足或样品量较多都会引起燃烧不完全。因此,要求充入氧气的压力为 $3.0 \sim 3.5 \text{ MPa}$,充入时间不少于 30 s ,样品质量以 $0.6 \sim 0.8 \text{ g}$ 为宜,试验结束后如果发现炭黑,说明燃烧不完全,应增加氧气压力或减少样品量。此外,黏度低的油点燃烧时容易发生爆燃而引起燃烧不完全影响测定结果准确度,因此,对于黏度低的油应加入石英砂以防止爆燃,对于轻质油更应采用胶囊包裹好。 BaSO_4 的沉淀在弱酸性条件下沉淀效果最好, BaCl_2 必须缓慢加入并不断搅拌使硫酸根能够完全沉淀,陈化是小颗粒沉淀凝聚为大颗粒沉淀的过程,如果能过夜效果会更好。

第三节 X 荧光法

在测定燃油全硫含量的方法中,X 荧光法是一个比较好的方法。一方面该方法准确度高,操作简单,测定速度快;另一方面,该方法是一种无损的测定,而且便携式的 X 荧光法可以直接带到现场测定。

一、X 荧光法的测定原理

X 荧光法也称为 X 射线荧光法,它是通过样品发射的特征 X 射线对样品进行定量和定性分析的。X 射线荧光法是用放射性同位素或 X 射线发生器作为激发源,产生的初级 X 射线照射待测样品,使受激元素产生二次特征 X 射线(即荧光)。荧光 X 射线的最大特点是只发射特征 X 射线而不产生连续 X 射线,使用 X 射线荧光仪测量并记录样品中待测元素的特征 X 射线照射量率,从而确定样品的成分和目标元素含量。每一种化学元素的原子都有其特定的能级结构,其核外电子都以各自特有的能量在各自的固定轨道上运行,内层电子在足够能量的 X 射线照射下脱离原子的束缚,成为自由电子,此时原子被激发处于激发态,其他的外层电子便会填补这一空位,也就是所谓跃迁,同时以发出 X 射线的形式放出能量。只要测得荧光 X 射线的波长及其强度,便可确定试样中所存在的元素及其含量,这是荧光 X 射线法定性与定量分析的依据。通过测定标准物质,建立待测元素与其特征 X 射线的强度的数理统计关系,建立工作曲线后再测定待测样品中各种元素的含量。该方法的特点是操作简单,速度快,可以进行原位测量,在现场获得目标元素的含量。X 荧光法是一种无损检测,是测定燃油中硫含量的一种快速、准确的先进方法,典型的有日本制造的 RX-360SH 自动荧光定硫仪。

二、测定方法

1. 仪器的结构

X 射线荧光光谱仪由激发、色散、探测、记录及数据处理等单元组成,包括 X 射线激发源、X 射线探测器、过滤器、信号调节电子单元、氦气净化系统等部件。X 射线激发源可用 X 射线发生器,也可用放射性同位素。X 射线发生器的工作原理如下:X 射线是伦琴于 1895 年发现的一种电磁辐射,其波长为 $0.01 \sim 10 \text{ nm}$ 。在真空管内用电加热灯丝

(钨丝阴极)产生大量热电子,热电子被高压(万伏)加速撞击到金属 Mo、Cu、Fe、Cr、Rh 等材料制成的阳极靶上,电子运动突然停止,电子动能部分转变成 X 射线辐射出来,它包含有高强度的单色 X 射线——特征 X 射线外和连续的 X 射线。探测器的作用是将 X 射线光子能量转化为电能,常用的有盖格计数管、正比计数管、闪烁计数管、半导体探测器等。正比计数管由金属盒、氖气、金属丝等组成,其工作原理是 X 射线入射光子使氖气电离产生离子-电子对,计数管输出的脉冲电压正比入射的光子能量。过滤器是能够将硫元素谱线与其他 X 射线区分开来的装置。氦气净化系统用于清除样品与探测器之间的空气,入口压力控制在 $35\text{kPa} \pm 7\text{kPa}$,流速控制在 $1.7\text{L}/\text{min}$ 。记录单元由放大器、脉冲幅度分析器、显示部分组成。通过定标器的脉冲分析信号可以直接输入计算机,进行联机处理而得到被测元素的含量。X 射线荧光光谱仪的工作流程为 X 射线发生器产生的经过滤光后进入样品池产生特征 X 射线,计数管将 X 射线的能量转化为电压脉冲信号,由于两者成正比,所以这是 X 射线荧光光谱仪定量分析的依据(见图 26-1)。

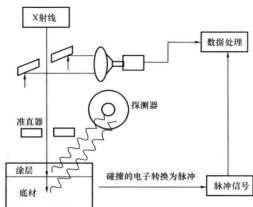


图 26-1 X 荧光法的测定示意图

2. 样品分析

开启仪器,运行加温批程序,预热 X 射线管 30min,样品管中注入油样,装样的最小深度为 3mm。样品盒用特氟龙制成,在油样表面盖一层可以被 X 射线穿透的聚酯薄膜作为窗口,打开仪器上盖,按分析键开始分析,约 60s 后分析结束,自动打印测试结果。

在分析待测油样前,必须用标准油建立工作曲线,输入标准油样的标准值和水含量,按上述方法测定标准样的硫含量,仪器自动将测定值换算为干燥基,选择重复性合格的测定结果,按校正键仪器

自动校正,建立工作曲线。待测样品根据新的工作曲线进行检测。标准油样的标准值应覆盖待测样品的硫含量范围,标准重油硫含量有 0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%等规格。

三、X 荧光法仪器参数的选择

仪器的激发电压一般选择测定元素激发电势的 1.6 倍,就可以保证分析线的适当激发, $S_{K\alpha}$ 的激发电势为 2.470keV ,因此,取激发电压为 5kV 。在激发电压已经选定的前提下,选择适当的管流,以便对给定的样品获得合适的计数率。过高的计数率会使死时间延长,从而也延长了整个取谱时间,甚至会使计数系统达到饱和,而使分析无法进行。选择的管流应该既不使计数系统达到饱和,又能使该给定样品的分析线有足够的计数率。一般来说按死时间达到 25%~45% 的要求选择管流为宜。同时 X 射线管在低功率条件下工作,能降低阳极温度,延长 X 射线管使用寿命。活时间是射线测量中的一个特定概念。当探测器探测到一个 X 射线光子后,就把它转换成一定高度的电脉冲,电脉冲被放大后,



按脉冲幅度的高低分配到不同的道址中并被计数。电路对脉冲的处理需要一定的时间,在该时间内如有新的 X 射线光子进入探测器,系统将不予记录,也就是说,在这段时间内系统是“死”的,这段时间被称为“死时间”。“活时间”是整个系统能对入射 X 射线光子进行探测的有效时间,它总比整个测量过程实际需要的时间(称为“实时间”)短一些。在管压、管流都已经设定的情况下,只有用延长预选活时间的方法来增加累计计数。应当注意,用延长计数时间增加累计计数从而改善分析精密度的方法是有限度的。取谱时间超过一定限度后,精密度的提高不会随取谱时间增加而无限地改善。这是因为随着取谱时间的延长,由 X 射线发生器和计数电路稳定性等固有局限性造成的仪器漂移将成为误差的重要来源之一。因此,应当设定适当的预选活时间,实验证明一般取活时间为 300~600s。除设定预选活时间外,还设定预选总计数值。它也是为了使被分析元素线累积到足够的计数。预选总计数值过大,也会使计数时间延长,因此必须综合考虑总计数与仪器漂移两个因素,通过实验选择两者的最佳值,实验证明总计数范围取 60~1000k。另外,过滤器一般选择与 X 射线管阳极相同的材料,可增强阳极特征线,抑制发射其他能谱。

四、X 荧光法的影响因素

对测定结果造成的影响的因素有以下几个方面:

(1) 不均匀效应。由于硫在燃油中具有不均匀性,对测定结果造成的影响称为不均匀效应。

(2) 矿物效应。由于硫在燃油中以多种形式存在,包括有机硫、无机硫、单质硫多种形式,由此产生的影响称为矿物效应。

(3) 吸收—增强效应。指样品中某元素的特征线被激发后自样品内出射,在到达样品表面之前,它受到样品中其他元素不同程度的吸收和增强的影响。

(4) 背景的影响。由于不同样品中所含的成分不同,对背景的贡献也不同。所以不同的样品,背景也不同。

(5) 其他物质的干扰。由于 X 荧光法能检定的元素由原子序数 11 的 Na 到 92 的 U,燃油中 C、H 元素属于不能被检定范围,因此,其他物质对测定结果也有影响,如 Pb、Si、P、Ca、K 及卤化物均会对测定结果产生影响。

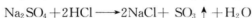
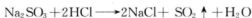
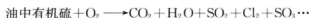
消除以上因素的影响,一方面要保证油样均匀性,在测定前,对样品进行均质化,另外,标准样品的标定也是一种手段。如果样品中的含硫量超过 5% 的话应加入适量的白油进行稀释。

第四节 燃 灯 法

燃灯法是适合于测定流动性较好的轻质油全硫含量的测定方法,如点火用柴油等,不适用于重质油。

一、燃灯法的原理

样品在灯中燃烧,油样品中硫元素与 O_2 反应生成硫的氧化物,用 Na_2CO_3 溶液吸收,然后用标准盐酸溶液进行滴定。反应式如下:



该方法只适用于轻质油（如柴油）中的含硫量测定。

二、测定步骤

1. 仪器的安装

仪器在安装之前，应将烟道、吸收器、液滴收集器用蒸馏水清洗干净，灯芯及燃烧灯用石油醚清洗干净并干燥。往灯中注入柴油 1.5~3mL（含硫量越低样品量越大），如果

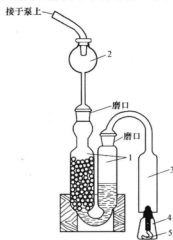


图 26-2 燃灯法测定仪示意图

- 1—吸收器；2—液滴收集器；3—烟道；
4—带灯芯的燃烧灯；5—灯芯

样品（如柴油）在燃烧时产生浓烟，需在样品中加入标准正庚烷与 95% 乙醇或汽油按一定比例配置而成的混合液（按 1:1 或 2:1 的比例配置），最后与样品形成的混合液的体积为 4~5mL。试验时必须进行空白试验，空白试验的方法与样品的试验的方法一样，只是注入灯中只有正庚烷与 95% 乙醇或汽油的混合液中没有样品。将灯芯装好，灯芯的下端沿灯底部放置，让样品湿润灯芯，将灯芯管外的灯芯剪平，使之与灯芯管上缘齐平，点燃灯芯使火焰高度为 5~6mm，用灯罩熄灭火焰。接着用橡皮管将吸滤瓶与水流泵或真空泵连接起来，往吸收器（见图 26-2）中加入干净的玻璃珠或玻璃棒使达到其容积的 2/3，加入 10mL 浓度为 0.3% 的 Na_2CO_3 溶液和 10mL 蒸馏水，在吸滤瓶与水流泵及液滴收集器与三通栓橡皮管上套上螺旋夹，试验前的准备工作完成。

2. 样品分析方法

仪器装好后，开动水流泵或真空泵，使气流均匀和缓地通过吸收器。点燃燃烧灯，将灯放置在烟道下，使灯芯管不高于烟道下端 8mm，调节火焰高度为 6~8mm，调节螺旋夹使火焰不带黑烟。样品燃尽 3~5min 后关闭水流泵或真空泵，如果是用标准正庚烷与 95% 乙醇或汽油混合液稀释的样品，样品燃尽需再注入 1~2 标准正庚烷与 95% 乙醇或汽油混合液使之燃尽。拆开仪器，用蒸馏水冲洗液滴收集器、烟道与吸收器上部，收集于吸收器中，加入 1~2 滴指示剂（指示剂由 0.2% 溴甲酚绿乙醇溶液与 0.2% 甲基红乙醇溶液按体积比 5:1 混合），以 0.05N 的标准盐酸溶液滴定。先将空白试液滴定至出现红色，再滴定含有试样燃烧生成物的溶液至出现与空白试验同样的红色。

结果计算式为

$$x = \frac{0.0008(V - V_1)k}{G} \times 100 \quad (26-3)$$

式中 V ——滴定空白试液消耗的标准盐酸溶液体积，mL；

V_1 ——滴定含有试样燃烧生成物的溶液消耗的标准盐酸溶液体积, mL;

k ——换算为 0.05N 盐酸溶液的修正系数 (盐酸的实际当量浓度与 0.05N 之比);

G ——样品质量, g;

0.0008——单位体积所相当的硫含量, g/mL。

三、影响测定结果的主要因素

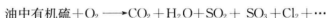
燃灯法是通过灯芯将油不断地吸附上来并燃烧的方法, 因此油品的黏度是燃灯法的一个重要的影响因素, 油品的黏度越大其流动性就越差, 灯芯对油的吸附能力就越差, 样品就难以完全燃烧。所以燃灯法只适用于雷德蒸汽压力不大于 600mm 的轻质油的硫含量测定, 不适用于重油或奥里油等重质油的硫含量测定。燃灯法受人为操作因素的影响较多, 例如火焰的高度、抽气泵吸气的速率等直接影响样品是否完全燃烧, 如果不能完全燃烧, 火焰中会出现黑烟, 会使测定结果偏低。为了保证样品完全燃烧, 对于燃烧过程产生黑烟的样品, 需加入正庚烷与 95% 乙醇或汽油稀释样品。

周围环境的含硫化学物质对测定结果也产生影响, 此外, 吸收器、烟道的清洗以及灯芯洗涤是否干净均对测定结果产生影响。

第五节 管式炉法

一、管式炉法的测定原理

样品在管式炉的空气中燃烧, 燃烧生成的硫氧化物用过氧化氢和硫酸溶液吸收, 生成硫溶液采用标准 NaOH 溶液中和滴定, 由消耗的标准 NaOH 溶液体积计算样品中的含硫量。反应式如下:



二、试验步骤

1. 仪器安装与标准氢氧化钠溶液的标定

按图 26-3 所示安装仪器。洗气瓶 1 注入浓度为 0.1mol/L 的高锰酸钾溶液, 要求达到洗气瓶容积的一半; 在洗气瓶 2 中注入浓度为 40% 的 KOH 溶液, 同样达到其容积的一半; 洗气瓶 3 装入医用脱脂棉, 3 个洗气瓶用橡皮管依次连接起来。接受瓶中注入 150mL 蒸馏水、5mL 浓度为 30% 的过氧化氢溶液和 7mL 浓度为 0.2mol/L 的硫酸溶液, 将接受瓶用橡皮塞塞上, 橡皮塞上的石英弯管与磨口石英管连接, 另一支管连接到水流泵。石英管插在管式炉中, 石英管的另一端用塞子塞上, 支管与空气净化系统连接。管式炉连接到温度控制器。仪器安装好了之后, 检查系统是否漏气, 检查方法是将接受瓶另一支管连接到水流泵, 启动水流泵, 在所有的连接处用肥皂水试漏。

NaOH 溶液采用苯二甲酸氢钾标定, 将配制好的苯二甲酸氢钾溶液加入 3~4 滴酚酞乙醇指示剂, 用待标定的 NaOH 溶液滴定至显示浅红色为止。标准 NaOH 溶液的浓度为

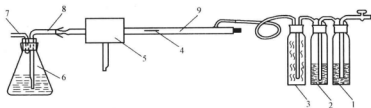


图 26-3 管式炉法测定装置的示意图

1、2、3—洗气瓶；4—瓷舟；5—管式炉；6—接受器；
7—连接泵的出口管；8—石英弯管；9—磨口石英管

$$C = \frac{1000m_1}{204.2V_1} = \frac{m_1}{0.2042V_1} \quad (26-4)$$

式中 m_1 ——苯二甲酸氢钾的质量，g；

V_1 ——标定时所消耗的标准氢氧化钠溶液体积，mL；

0.2042——与 1mL 标准 NaOH ($C=1.0\text{mol/L}$) 相当的苯二甲酸氢钾质量。

2. 样品分析

整个装置检查合格后，打开管式炉的电源，调节温度控制器，慢慢将石英管加热到 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 。在瓷舟中称取试样，试样均匀分布于瓷舟底部，含硫量越高样品量越小，不同含硫量相应的样品量见表 26-1，如果含硫大于 5%，则加入白油（或医用凡士林）进行稀释使含硫降到 5% 以下。

表 26-1

不同含硫量相应的样品量

样品预计含硫量 (%)	试样量 (g)	样品预计含硫量 (%)	试样量 (g)
<2	0.2~0.1	2~5	0.1~0.05

在瓷舟中样品表面覆盖一层煅烧的细沙，将装有样品的瓷舟放入石英管（放在管式炉进口前部），很快用塞子将石英管塞住，连接水流泵或通入空气，空气的流速为 $500\text{mL}/\text{min}$ 。样品在 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 下燃烧 $30\sim 40\text{min}$ ，而含芳香烃大于或等于 50% 的样品需燃烧 $50\sim 60\text{min}$ ，样品先在炉口预热，然后慢慢推入炉中燃烧，燃烧过程不准着火，燃烧完毕关闭管式电炉，关闭水流泵，取下接受瓶，用 25mL 蒸馏水清洗弯管。将洗液收集于接受瓶，加入 8 滴由 0.2% 甲基红乙醇溶液指示剂和 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液两种指示剂按 1:1 混合的混合指示剂，用标准 NaOH 溶液滴定，直到由红紫色变为亮绿色为止。按同样方法进行空白试验。

结果计算式为

$$x_1 = \frac{16C(V_2 - V_0)}{1000m_2} \times 100 = \frac{0.016C(V_2 - V_0)}{m_2} \times 100 \quad (26-5)$$

式中 C ——标准 NaOH 的实际浓度，mol/L；

V_2 ——滴定试样燃烧生成物消耗的标准 NaOH 溶液体积，mL；

V_0 ——滴定空白试验消耗的标准 NaOH 溶液体积，mL；

0.016——与 1mL 标准 NaOH 溶液 ($C=1.0\text{mol/L}$) 相当的 S 的质量;

m_2 ——样品质量, g。

稀释样品含硫量计算式为

$$x_2 = \frac{0.016C(V_3 - V_0)m_3}{m_4m_5} \times 100 \quad (26-6)$$

式中 C ——标准 NaOH 的实际浓度, mol/L;

V_3 ——滴定试样品燃烧生成物消耗的标准 NaOH 溶液体积, mL;

V_0 ——滴定空白试验消耗的标准 NaOH 溶液体积, mL;

0.016——与 1mL 标准 NaOH 溶液 ($C=1.0\text{mol/L}$) 相当的 S 的质量;

m_3 ——稀释时所取的样品和白油的总质量, g;

m_4 ——稀释时所取的高硫量样品质量, g;

m_5 ——实验时所取的混合物质量, g。

三、影响测定结果的因素

样品在管式炉的高温下燃烧, 油样容易发生爆燃造成不完全燃烧而使测定结果偏低, 因此样品必须先 在炉口预热, 然后再推到高温段燃烧, 并且在高温下缓慢燃烧才能保证样品完全燃烧, 否则测定结果就会偏低。黏度越低样品越容易发生爆燃, 因此, 该方法适宜应于重油、原油、石油焦等重质油, 柴油等轻质油测定结果容易偏低, 在油样表面覆盖石英沙是减缓样品的燃烧速度的有效措施。仪器的密封性也是影响测定结果的重要因素, 如果系统漏气的话, 燃烧生成的硫的氧化物就容易漏掉, 测定结果偏低。进入系统的空气是样品燃烧的助燃气体, 同时也是将生成的硫氧化物送入接受瓶的载气, 足够大流速的空气流才能保证样品完全燃烧并被完全送入接受瓶中, 空气流速不能低于 500mL/L。用于中和滴定的标准 NaOH 和用于标定 NaOH 的苯二甲酸氢钾等药剂的纯度也影响测定结果的因素, 因此要求这些药剂达到分析纯以上。此外, 用于吸收硫的氧化物的过氧化氢的量不足的话, 影响样品完全吸收, 对测定结果也产生影响。

第二十七章 燃料油闪点及凝点等物理特性的测定

第一节 燃料油闪点、燃点、自燃点的测定

闪点、燃点、自燃点是油品着火性能的指标，它们的高低与燃料油馏分组成轻重关系密切。一般来说，馏分组成越轻，样品的闪点、燃点、自燃点就越低，反之，样品的闪点、燃点、自燃点就越高。因此，从样品的闪点的高低可初步判断样品质量的好坏，馏分组成越轻的样品热值越高，流动性越好。

从闪点的高低可鉴定发生火灾的危险性，因为闪点是有火灾危险出现的最低温度，闪点越低，燃料油越容易燃烧，火灾的危险性越大。所以闪点的高低是燃料油的安全指标，可根据闪点的高低判断燃料油是否易燃，燃料油特别是重油在运输和输送过程中是否需要加热。因此，必须根据闪点的高低来确定其运送、储存和使用过程的各种防火安全措施，闪点是油品一个很重要的安全指数。

一、闪点、燃点、自燃点定义

1. 闪点

在规定的条件下将油品加热，随着油温的升高，油蒸汽的浓度不断升高，当升到一定的温度时，油蒸汽与空气的混合物中油蒸汽含量达到可燃浓度，此时若火焰靠近这些混合物，它就会闪火，产生这种现象的最低温度为闪点。在闪点温度下，由于油蒸发速度慢，油蒸汽混合物很快被烧完，来不及产生新的油蒸汽，于是燃烧停止，这就是闪火的原因。

闪火实际上是微小的爆炸，油蒸汽与空气混合形成爆炸混合物，火焰接近时就会爆炸。但不是所有的混合物都能爆炸，而是有一个爆炸范围，油蒸汽过少时由于过量的空气吸收爆炸点放出的热，因此没有使热扩散到别的地方而引起其他部分气体燃烧，浓度过高 O_2 不足也不会爆炸。因此，闪点相当于加热油品使空气中油蒸汽浓度达到爆炸下限时的温度，也就是油品在爆炸下限时就闪火。燃料油在常温下不能形成爆炸混合物所需的蒸汽浓度，必须对油品加热才闪火。

2. 燃点、自燃点的定义

当油温达到闪点后，继续加热油品，此时油蒸汽与空气的混合物接近火焰时，燃烧不少于5s时的温度为油的燃点。如果继续加热到更高的温度，油蒸汽与空气的混合物，无须点火而自行燃烧的温度称为自燃点。

二、燃料油闪点的测定方法

1. 燃料油闪点的测定方法分类

油品的测定方法分为闭口杯和开口杯两种方法。具体采用哪种方法要根据油品的性质和使用条件决定。一般情况下，测定蒸发性较大的轻质油并且在密闭容器中使用就采用闭

口杯法,如变压器油。油品放在密闭的变压器中,由于电弧、电流断路等原因产生高温,使油品形成分解产物并在密闭容器与空气混合,有着火或爆炸的危险,因此要求用闭口杯测定。

开口杯法在敞开的条件下测定闪点,所形成的蒸汽不断向周围空气扩散,因此测得的闪点往往比闭口杯法高。燃料油一般在非密闭容器中或温度不高的条件下使用,即使有少量的轻质油掺合物也容易在使用过程蒸发掉,不至于构成着火或爆炸的危险,所以采用开口杯法。

2. 燃料油闪点的分析方法

燃料油闪点采用克利夫兰开口杯测定仪进行测定(测定仪见图 27-1),测试装置包括试验杯、加热板、火焰发生器、加热器、支架。测定装置必须放在避风、光线较暗的防护屏(可以在抽风柜中,试验时不要抽风)中以便能看得见闪火。

往干净的试验杯加入油样,使样品的弯月面刚好到试验杯的刻线,并且要将油样表面的气泡除去,对于较为黏稠的样品难以倒出来时可以先加热使其有较好的流动性再往试验杯加入油样。点燃火焰,调节火焰直径为 4mm 开始加热,调节加热速度为 $14 \sim 17^{\circ}\text{C}/\text{min}$,当油温达到闪点前 50°C 时,必须减慢加热速度,控制加热速度为 $5 \sim 6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。在预期闪点前 28°C 时,开始用火焰扫划,油温每升高 2°C 就扫划一次,火焰须在通过温度计直径的直角线上划过试验杯的,扫划半径至少 150mm,火焰在试验杯边缘面上 2mm 的平面上移动,先向一个方向扫划,下一次向相反方向扫划,每次的扫划时间控制在 1s。当液面任一点出现闪火时记录温度,此温度为闪点。当大气压低于 95.3kPa(715mmHg 柱),必须将测定结果加上修正数作为测试结果,结果取整数,计算式为

$$t_0 = t + \Delta t \quad (27-1)$$

式中 t_0 ——大气压为 101.3kPa 时的闪点, $^{\circ}\text{C}$;

t ——实验条件下测得的闪点, $^{\circ}\text{C}$;

Δt ——修正数, $^{\circ}\text{C}$ 。

当大气压为 72.0~101.3kPa 时,修正数 Δt 可按以下式中任一个计算,即

$$\Delta t = (0.00015t + 0.028)(101.3 - p) \times 7.5 \quad (27-2)$$

$$\Delta t = (0.00015t + 0.028)(760 - p_1) \quad (27-3)$$

式中 p ——实验条件下的大气压, kPa;

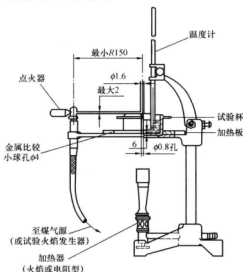


图 27-1 克利夫兰开口杯示意图

t ——实验条件下测得的闪点,℃;

0.028、0.000 15——实验常数;

7.5——大气压单位换算系数;

p_1 ——实验条件下的大气压, mmHg。

对于大气压为 64.0~71.9 kPa 的也可按式 (27-2) 和式 (27-3) 计算。修正数也可从表 27-1 查出。

表 27-1

闪点大气压力修正数 Δt

闪点、 燃点 (℃)	在下列大气压 (kPa) 下的修正数										
	72.0	74.6	77.3	80.0	82.6	85.3	88.0	90.6	93.3	96.0	98.6
100	9	9	8	7	6	5	4	3	2	2	1
125	10	9	8	8	7	6	5	4	3	2	1
150	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
175	12	11	10	9	8	6	5	4	3	3	1
200	13	12	10	9	8	7	6	5	4	3	1
225	14	12	11	10	9	7	6	5	4	3	1
250	14	13	12	11	9	8	7	5	4	3	1
275	15	14	12	11	10	8	7	6	4	3	1
300	16	15	13	12	10	9	7	6	4	3	1

三、燃点、自燃点的测定方法

1. 燃点测定

将测完闪点的样品继续加热,控制加热速度为 5~6℃/min,继续每隔 2min 用火焰扫划一次,直到样品着火并且燃烧不少于 5s,此时记录的温度为油样的燃点。

2. 自燃点测定

继续加热样品,控制加热速度为 5~6℃/min,关闭火焰,加热到样品无须点火而自行燃烧之最低温度为自燃点。

四、闪点测定过程的注意事项

(1) 测定时,油量应控制只加到刻度处,否则油量多引起测定结果偏低,油量少引起测定结果偏高。原因是油量的多少影响到液面以上的空气容积,也就影响到油蒸汽在空气中的浓度,油量多油蒸汽高,因而闪点偏低,反之闪点偏高。

(2) 点火火焰的大小、火焰距离液面的高度,以及在液面上的停留时间的长短都会影响闪点的测定结果。一般来说,点火火焰大、火焰距离液面越近、在液面停留时间长则测定结果偏低,反之,测定结果偏高。

(3) 加热速度的快慢也影响到闪点的测定结果。加热速度越快,油蒸汽的蒸发速度快,油蒸汽浓度提前到达爆炸下限,测定结果偏低;加热速度慢则推迟油蒸汽浓度到达闪点浓度的时间,测定结果偏高。

(4) 油的水分也影响到闪点的测定结果。因为分散在油中的水分加热后气化形成水蒸

气,或形成气泡覆盖于液面上,影响油的正常气化,推迟闪点时间,使结果偏高。并且油中水分较多的重油,用开口杯法测定闪点时,加热到一定温度时,水分形成气泡容易溢出杯外使试验无法进行,所以样品含有水分时应脱水。

(5) 点火过程应先看温度再点火而不是先点火后看温度,因为点火后油温升高,不是闪火时的温度,因此结果偏高。

(6) 空气压力对闪点测定结果的影响。一般来说,压力高则闪点高,反之闪点低,通常应进行压力补正。

(7) 闪点测定一般要在避风、光线较暗的抽风柜中进行。一方面避免气流对测定的影响,光线较暗便于观测闪火,另一方面抽风柜可及时将油蒸汽抽走以免影响操作人员健康,但试验过程中不能抽风以免影响闪点测定。

五、测定闪点、燃点的意义

闪点是防止油品发生火灾的重要指标。从防火的角度来说,希望闪点、燃点高些,两者的差值大些;而从燃烧的角度来说,则希望闪点、燃点低些,两者的差值小些。闪点是表示油品蒸发倾向和安全性质的指标,油品的危险等级是根据油品的闪点来划分的,闪点在 45°C 以下为易燃油,闪点在 45°C 以上为可燃油。此外,油品的闪点高低对油品的存储和使用有影响,一般来说,要求存储和使用的加热温度不得高于闪点温度,要求至少低于闪点温度 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$,重油等燃料油的闪点温度为 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ 。

第二节 燃料油的凝点和低温流动性

凝点的高低是油品低温流动性的一个重要指标,可对燃料油的运输、存储和运行造成严重的影响,特别在环境温度较寒冷的北方,一些凝点较高的油品很快就失去流动性,油品在输油管道凝固造成管道堵塞,使油品无法正常装卸和运行,容易损坏输油泵等设备。同时,油品在输油管道凝固体积膨胀容易造成管道破裂,会对机组的安全运行产生影响。

凝点还可以用于表示油品的牌号,例如用于点火和稳燃的柴油以凝点表示牌号,0号柴油凝点要求不高于 0°C ,10号柴油凝点要求不高于 -10°C 。此外,凝点对于含蜡的燃料油来说可以作为估计石蜡含量的指标,石蜡含量越多,凝点越高。据研究,油中石蜡含量每增加 0.1% ,凝点升高 $9.5\sim 10^{\circ}\text{C}$,因此,除去部分石蜡可以降低油品凝点。

一、凝点和低温流动性的定义

低温流动性是指油品的黏度随着温度的降低而增大,其流动性逐步减小的特性。当温度降低到某一范围时,油品就失去了流动性,这对燃料油的运输、输送影响很大,为了保证正常运输、输送就需消耗更多的热能。

凝点是指在规定的试验条件下将试样逐步冷却,并将液面倾斜 45° ,经过 1min ,液面不再移动的最高温度。由于石油产品是多种烃类物质的混合物,不同的烃类物质有自己的凝点,因此,石油产品的凝点不是一般意义的物理常数。当温度降低时,石油产品不是立即凝固,而是经过稠化过程,在相当宽的温度范围内逐步凝固,因此,它是石油产品在一定条件下的相对数据,它是石油产品失去流动性的近似最高温度。

二、石油产品在低温凝固的机理和影响凝点的因素

1. 石油产品在低温凝固的机理

石油产品在低温凝固的机理包括结构凝固和黏温凝固两个因素。

(1) 结构凝固。是由于溶解于油中的固态烃-石蜡引起的。当油温下降到某一温度时，石蜡分子互相吸引而连接形成结晶网，油温进一步下降，结晶网越多，当结晶网的密度达到一定程度时，就将液相完全包围起来，使其失去流动性。严格来说，结构凝固只是石蜡凝固，大部分石油产品仍是液体，石蜡结晶网均匀地包围了液相使石油产品失去流动性。

(2) 黏温凝固。石油产品随着温度降低而使其黏度不断增大引起的，当温度降低到一定程度时，流动的石油产品就形成了凝胶体，从而失去流动性。

一般来说石油产品低温凝固是由这两个因素共同引起的，但当石油产品中含有很少石蜡或不含蜡时，以黏温凝固为主。

2. 影响石油产品凝点的因素

影响石油产品凝点的因素归结起来有以下几个方面：

(1) 与石油产品的化学组成有密切关系。从以上的分析可以看到石蜡是引起结构凝固的主要因素，因此，油中石蜡的含量越高越容易凝固，其凝点越高，相反，石蜡的含量越低，其凝点越低，所以由石蜡基制成直馏重油，其凝点比环烷-芳香基石油制成的重油高。另外，正构烷烃随着链长度的增加而升高，异构烷烃较正构烷烃凝点低，不饱和烃较饱和烃凝点低。

(2) 与冷却速度有关。冷却速度太快，造成有些油品测定的凝点偏低，原因是油温迅速下降，黏度迅速增大，石蜡结晶增长慢，在未形成坚固的“石蜡结晶网络”前，温度就下降很多。但对以黏温凝固为主的油品来说可能造成凝点偏高。

(3) 对油品进行热处理，对含蜡油品的凝点产生影响。热处理是指将油品加热到某一温度，然后又冷却到某一温度的过程。原因是油品经过加热之后，溶解于油品中的石蜡的物理性质发生了改变，因此，在油品冷却时，石蜡的结晶过程开始结晶的温度、结晶体的形状及形成连续结构（促使凝固的石蜡网络）的能力均发生变化，因而凝点也发生了变化。

三、凝点的测定方法

1. 测定原理

将样品装在规定的试管中冷却到预期的温度，将试管倾斜 45° 经过 1min，液面不移动时的最高温度为该样品的凝点。

2. 测定所采用的仪器和冷却剂的选择

(1) 测定所采用的仪器。

1) 圆底试管。用于装试样。

2) 圆底玻璃套管。套在圆底试管外部，起减缓降温速度。

3) 水银温度计或液体温度计。用于测定凝点温度或冷却剂的温度，一般来说，凝点高于 -35℃ 采用水银温度计，凝点低于 -35℃ 采用液体温度计。

4) 广口冷却剂保温瓶或半导体制冷器。样品制冷装置。

(2) 冷却剂的选择。试验温度在 0°C 以上时冷却剂采用水和冰, 试验温度在 $-20\sim 0^{\circ}\text{C}$ 时, 冷却剂采用盐和碎冰或雪, 试验温度在 -20°C 以下时, 采用工业乙醇和干冰 (也可用液氮及液态空气)。如果不采用冷却剂, 可直接采用半导体制冷器制冷。

(3) 测定步骤。首先在广口冷却剂保温瓶中加入工业乙醇, 注满到容器的 $2/3$ 容积, 再往工业乙醇中加入细块的干冰, 根据温度要下降的程度调节干冰的加入量, 使冷却剂的温度低于预期温度的 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ 。每次加入干冰应搅拌均匀, 冷却剂不再剧烈冒出气体时, 继续加入工业乙醇到必要高度。制冷装置准备好之后, 可在圆底试管中注入试样, 使液面到达环形标线处, 用软木塞将温度计固定在试管中央, 水银球距离试管底部 $8\sim 10\text{mm}$, 将试管置于 $50^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水浴中恒温。

将已恒温的装有样品的试管从水浴中取出, 擦干外壁放入圆底玻璃套管中并用软木塞固定。使试管外壁与圆底玻璃套管内壁保持均匀的间隙, 用支架将圆底玻璃套管垂直固定。当样品温度降低到 $35^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 时, 将圆底玻璃套管浸入装好冷却剂的容器中, 浸入深度不少于 70mm , 保证样品完全浸没在冷却剂中。当试样温度冷却到预期的凝点时, 将圆底玻璃套管倾斜 45° 并保持 1min , 然后从冷却剂中取出圆底玻璃套管, 迅速用工业乙醇擦套管外壁, 垂直放置圆底玻璃套管并通过套管观察液面是否移动。若液面移动, 将试管从套管中取出, 重新将样品预热到 $50^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 然后用比上次试验温度低 4°C 或者更低的温度重新试验直到某一温度使液面不再移动为止。找出凝点的范围 (从液面从不移动到移动或者从移动到不移动的温度范围), 采用比移动温度低 2°C 或者比不移动温度高 2°C 的温度重新试验, 直到确定某一温度样品液面不移动, 而提高 2°C 又能使液面移动, 此时, 液面不移动的温度为凝点。

如果采用半导体制冷器, 将装有试管的套管直接放入制冷器的圆底套筒中, 接通制冷器电源, 调节仪器将温度降低到所需温度, 并且能控制温度变化不超过 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。目前, 大部分实验室采用半导体制冷器制冷, 操作起来比较简便。

如果样品含有水分则会对凝点的测定产生影响, 所以在测定前需将样品中的水分除去。样品脱水的方法如下: 对于含水量高的样品应先静置, 取其澄清部分脱水; 常温下流动的样品可在样品中加入新煅烧的粉状 Na_2SO_4 或小粒状的 CaCl_2 , 定期摇荡 $10\sim 15\text{min}$, 然后取澄清部分用滤纸过滤; 对于在常温下黏度大的样品, 可将样品预热到 $50^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 然后用食盐层过滤, 食盐层制备是在漏斗上垫一层金属网或棉花, 然后铺上新煅烧的粗盐, 含水量高的话需 $2\sim 3$ 次食盐层过滤。

四、凝点测定过程的一些注意问题

凝点测定过程中有很多因素会影响到测定结果的准确度, 因此, 在试验中必须注意以下问题:

(1) 严格控制冷却速度。冷却速度过快会影响测定结果的准确度, 在盛油的试管套玻璃套管的目的是控制冷却速度, 因为隔着一层套管传热速度就相对慢一些, 能够保证样品较缓慢和均匀地冷却。

(2) 试油重新试验必须重新预热到 $50^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的目的是破坏上次试验形成的“结晶网络”, 使样品重新冷却和结晶, 否则将造成测定结果偏高。

(3) 要求冷却剂的温度或半导体制冷器的控制温度比预期的凝点低 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ 的目的在于控制冷却速度。如果两者的温差太小则延长试验时间，测定结果偏高；若如果两者的温差太大则冷却速度快，测定结果偏低。

(4) 测定凝点的温度计必须固定好，否则会搅动样品影响“结晶网络”形成，使测定结果偏低，因此，温度计要用软木塞固定好。

(5) 含水的样品在试验前必须脱水。由于水分的凝点与油品的凝点差别大，所以会严重影响测定结果的准确度。

第二十八章 燃料油的热量测定及 C、H、N 元素分析

第一节 燃料油的热量测定

发热量是表征燃料油质量的一个重要特性，它指单位质量的燃料油在完全燃烧时所释放的热能，生产上常用的发热量单位为 kJ/g 或 MJ/kg。

一、燃油的发热量测定方法

燃油的发热量测定方法与煤的测定方法是一致的，不同之处仍然是燃油在燃烧时容易出现爆燃而影响准确度的问题。对于不同的油品采用不同的处理方法，常温下完全不流动的黏稠重油可以直接测定，常温下有一定流动性的重油可以加入石英砂、酸洗石棉等覆盖在重油表面，减缓油挥发速度以防止爆燃。轻质油如重柴油和轻柴油等容易挥发，直接与 O_2 接触容易着火和爆炸，会对试验的准确度和安全性产生影响，因此，必须用聚乙烯塑料安瓿（见图 28-1）将轻质油封起来，将样品与 O_2 隔离后才能进行试验。

轻质油的发热量测定必须将聚乙烯塑料安瓿本身的热值扣除。聚乙烯塑料安瓿热值的测定方法是称取聚乙烯塑料安瓿 0.5~0.6g，其发热量的测定步骤与重油发热量测定步骤一致，计算式为



图 28-1 聚乙烯塑料安瓿

$$Q_{D1} = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] - q_1}{m_1} \quad (28-1)$$

式中 q_1 ——点火丝的热值，J；

m_1 ——聚乙烯塑料安瓿的质量，g。

轻质油的发热量测定结果计算式为

$$Q = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] - q_1 - Q_{D1}m_1}{m} \quad (28-2)$$

式中 m_1 ——聚乙烯塑料安瓿的质量；

m ——轻质油的质量，g。

奥里油等乳化油由于油中的水分含量较高，测定其发热量时必须加入助燃剂，否则难以点火成功。在助燃剂选择方面要求助燃剂是热值稳定的纯净物质，并保证燃烧时释放的热量足够引燃奥里油，同时引入的热值尽量少，以确保测试精度。一般采用液态的正癸烷作为助燃剂，正癸烷的加入量一般控制在 0.02~0.1g，既能保证试样完全燃烧，同时引入的热值最小，可确保检测方法的精度。

奥里油发热量的计算式为

$$Q = \frac{EH[(t_n + h_n) - (t_0 + h_0)] - q_1 - Q_2 m_2}{m} \quad (28-3)$$

式中 m_2 ——正癸烷的质量, g;

m ——奥里油的质量, g;

Q_2 ——正癸烷的热值, J/g。

二、由弹筒发热量换算为高位发热量

1. 高位发热量的计算

高位发热量是由弹筒发热量减去硫酸和硝酸生成热之后剩余的热值, 样品在弹筒中燃烧, 硫元素形成 SO_3 溶解于水中形成硫酸释放的生成热为 303 kJ/mol, 而氮元素形成的氮氧化物溶解于水中形成硝酸释放的生成热为 59.8 kJ/mol, 根据油品中硫和氮的含量推导的换算公式为

$$Q_{\text{gr,ad}} = Q_{\text{b,ad}} - (95S_{\text{b,ad}} + N) \quad (28-4)$$

式中 $S_{\text{b,ad}}$ ——由弹筒洗液测得的硫含量, % ($S_{\text{b,ad}} < 4\%$ 时可用 $S_{\text{t,ad}}$ 代替);

95——油中每 1% (0.01 g 硫) 的硫酸生成热, J/g;

N ——硝酸生成热, J/g (一般重油取 42 J/g, 轻油取 50 J/g)。

直接测定弹筒硫, 可将弹筒洗液收集后, 用标准 NaOH 溶液中和滴定, 由式 (28-5) 计算弹筒硫含量, 即

$$S_{\text{b,ad}} = \left(\frac{CV}{G} - \frac{\alpha Q_{\text{b,ad}}}{59.8} \right) \times 100 \times 0.016 \quad (28-5)$$

式中 C ——NaOH 溶液浓度, mol/L;

V ——滴定消耗的 NaOH 溶液体积, mL;

G ——样品量, g;

59.8——1 mmol 硝酸的生成热, J;

0.016——1 mmol 硫酸 ($1/2\text{H}_2\text{SO}_4$) 中硫的质量, g。

2. 由高位发热量计算低位发热量

燃料油的低位发热量是由高位发热量减去水的汽化热之后剩余的发热量。水的汽化热与水温有关, 如恒压条件下, 25°C 时水的汽化热为 2436 J/g, 20°C 时, 水的汽化热为 2448 J/g。另外, 恒压下水的汽化热比恒容下的汽化热略低。根据国家标准 GB 2587—1981《热力设备能量平衡通则》的规定, 在恒容条件下水的汽化热为 2510 J/g。燃料油产物中的水分来自两方面: 一方面是油中原有的水分, 另一方面是油中 H 元素燃烧产生的水分, 反应式为



从反应式可见 1 g 氢气燃烧生成 9 g 水, 因此, 对于重质油由高位发热量计算低位发热量的计算式为

$$Q_{\text{net,ad}} = Q_{\text{gr,ad}} - 2510 \frac{(9H_{\text{ad}} + M_{\text{ad}})}{100} = Q_{\text{gr,ad}} - 225.8H_{\text{ad}} - 25.1M_{\text{ad}} \quad (28-6)$$

式中 225.8——油中每含 1% 的氢燃烧生成的水的汽化热, J/g;

25.1——油中每含 1% 水的汽化热, J/g;

H_{ad} ——油中空气干燥基氢含量，%；

M_{ad} ——油中空气干燥基水分含量，%。

轻质油中的水分含量极低可忽略不计，即

$$Q_{act,ad} = Q_{gr,ad} - 225.8H_{ad} \quad (28-7)$$

油中氢含量可按以下两个经验公式估算，即

$$\text{重质油} \quad H_{ad} = 0.0196Q_{h,d} - 157.2 \quad (28-8)$$

$$\text{轻质油} \quad H_{ad} = 0.0209Q_{h,d} - 173.1 \quad (28-9)$$

式中 $Q_{h,d}$ ——干燥基弹筒发热量，MJ/kg。

3. 不同基准发热量之间的换算

对于未脱水的重油样品，收到基与空气干燥基是一致的，干燥基与空气干燥基（收到基）之间的换算式为

$$Q_{ar} = Q_{ad} \quad (28-10)$$

$$Q_d = Q_{ad} \frac{100 - M_{ad}}{100} \quad (28-11)$$

对于轻质油，由于水分的含量很微量，所以有

$$Q_{ar} = Q_{ad} = Q_d \quad (28-12)$$

第二节 燃油元素的组成与分析方法

一、元素组成及分析方法

燃油中含量最多的元素是 C、H、N、O、S。其中 C 占 84%~87%，H 占 11%~14%，主要以烃类物质存在，碳氢比为 6~9，而无烟煤中 H 含量高达 20%。S 占 1%~3%，以 H_2S 、硫化物、二硫化物和单质硫形式存在。N 含量低于 1%，主要存在于带胺基的碱性化合物中。O 含量低于 1%，存在于 CO_2 、苯酚、酮和羧酸等有机化合物中。金属元素含量低于 1%，主要是 Ni、Fe、V、Cu、As。盐类含量低于 1%，主要有 $NaCl$ 、 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 等，燃油中的灰分含量普遍较低，低于 0.05%。

二、燃油元素分析方法

燃油元素分析可以采用三节炉法、二节炉法、高温燃烧红外热导法或高温燃烧热导法，分析方法与煤的分析方法基本是一致的。由于燃油在高温下燃烧容易发生爆燃现象而造成不完全燃烧的问题，同时由于燃油难以燃尽，因此在一些试验条件上有所不同。

(1) 三节炉法、二节炉法测定燃油中 C、H 元素与测定煤时的实验条件不同之处。首先是样品量不同，燃油样品量为 0.06~0.07g，而煤的样品量为 0.2g，样品量小有利于燃尽。样品表面覆盖的催化剂也不同，煤样采用 Cr_2O_3 ，而油样采用 CuO 。在温度控制方面，为了防止油样在高温下发生爆燃，先将第一节炉的炉温降低到 200℃，让油样先在 200℃条件下缓慢挥发、燃烧，然后再将炉温升到 800℃使样品完全燃烧。

(2) 高温燃烧红外热导法测定燃油中 C、H、N 元素与测定煤时的实验条件不同之处。采用仪器分析燃油中 C、H、N 元素时，同样要考虑油样品的爆燃和燃尽问题。因此

在测定油样的 C、H、N 元素时,采用铜囊包裹油样,并且在油样表面覆盖 1/3 体积活性 Al_2O_3 粉作为燃烧助剂促进燃烧,同时,在氧气流量和时间表设置上应保证样品能够完全燃烧,设置方法见表 28-1。

表 28-1 保证油样品完全燃烧的设置方法

通道号	1	2	3	4
流量号	7-4-3	1-3-3	3-3-3	7-4-3
时间表	20-20-END	20-20-END	20-20-END	20-20-END

其中,1、4 通道用于易燃尽的燃料,2、3 通道用于难燃尽的燃料,燃油属于难燃尽的燃料,因此设置在 2、3 通道。

燃油中 N 元素测定采用的是改进的开氏法,在试剂选择和试验步骤上与传统的开氏法有所不同,主要在试剂方面加入了 K_2SO_4 使硫酸沸点提高,缩短了消化时间。

第三节 改进开氏法测定燃油中的 N

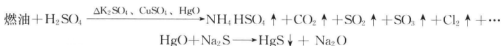
燃油中 N 的测定方法采用改进开氏法进行测定,该方法不适用于含有 N—O 键和 N—N 键的元素测定。

一、改进开氏法测定燃油中 N 的基本原理

在催化剂 K_2SO_4 、 HgO 、 CuO 存在的条件下,将油样与浓硫酸一起加热,燃油中的 N 转化成 NH_4HSO_4 ,加入 Na_2S 沉淀 Hg,加入过量的 NaOH 蒸出 NH_3 ,以硼酸吸收,以溴甲酚绿和甲基红混合液为指示剂,并以标准硫酸溶液滴定。根据硫酸的消耗量,计算燃油中 N 的含量。

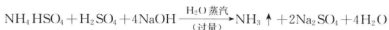
该方法有以下四个过程。

1. 消化过程



消化过程是油中 N 生成 NH_4HSO_4 的过程。加入 K_2SO_4 是为了提高浓硫酸的沸点,即提高消化温度,以缩短消化时间,而 HgO 、 CuSO_4 则作为催化剂促进消化。

2. 蒸馏过程



蒸馏过程是使 NH_4HSO_4 转化成 NH_3 并被蒸出的过程。如何使 NH_4HSO_4 完全转化成 NH_3 ,是该过程的关键。

由于在油样消化时加入的催化剂 HgO 容易与 NH_3 生成稳定的汞铵络合离子(见图 28-2),使 NH_3 不能完全被蒸馏出来,为此在蒸馏时,要加入 Na_2S (配成混合碱溶液),使汞盐生成 HgS 沉淀而不与 NH_3 络合,以保证 NH_3 能完全被蒸出。又由于消化时加入过量的浓硫酸,蒸馏时须相应加入过量的 NaOH 溶液。如果过量的硫酸不能完全被

NaOH 中和, 它会与 Na_2S 反应放出 H_2S , 一方面抑制 NH_3 蒸出, 另一方面干扰测定。所以蒸馏时除加 Na_2S 外, 还要加入过量的 NaOH 溶液。

3. 吸收过程



这个过程的关键是使蒸馏出的 NH_3 能够完全被硼酸吸收。

因此, 在蒸馏时不宜使蒸馏量过大, 以免造成吸收不完全或溅入碱滴等不良后果。若发生此类问题, 试验应作废。

4. 滴定过程



以标准硫酸溶液来滴定 NH_3 , 根据硫酸溶液的消耗量来计算油中氮的含量。

二、试验步骤

(1) 称取 1.0~1.5g 油样放入 50mL 开氏瓶中, 防止样品沾到瓶颈, 加入混合催化剂 (9.9g K_2SO_4 、0.41g HgO 、0.08g CuSO_4) 和 2~3 颗玻璃珠, 加入 20mL 浓硫酸 (密度为 1.84)。摇动开氏瓶使油样与浓硫酸混合均匀, 然后将开氏瓶放入铝加热体的孔中, 在低温加热约 20min, 使试样碳化至不再冒泡, 期间不断摇动。碳化后逐步提高温度至沸腾。

(2) 沸腾消化油样时, 开氏瓶中的溶液不少于 15mL, 不足时加入 5~15mL 硫酸, 等待开氏瓶冷却后再补加硫酸, 继续沸腾消化油样由混浊到清澈为止, 再消化 2h, 要求开氏瓶中的残液体积与做空白试验时的残液体积大体相同。停止加热, 将开氏瓶从消化装置移出并冷却至室温。

(3) 把直形冷凝管的上端连到开氏球上, 下端用橡皮管连上玻璃管, 直接插入一个盛有 25mL 40g/L 硼酸溶液和 5 滴溴甲酚绿和甲基红混合指示剂的锥形瓶中, 玻璃管浸入其中距瓶底约 2mL。

(4) 取 275mL 蒸馏水, 将其中 175mL 加入到开氏瓶中, 摇晃使盐块溶解, 如果不易溶解可以温热助溶。等所有的盐块全部溶解后, 将剩余的水加入, 将溶液冷却到室温。

(5) 在通风柜中加入 25mL 浓度为 40g/L 的 Na_2S 使 Hg 沉淀出来。再将开氏瓶放入冰水中使之冷却到 4.5℃, 倾斜开氏瓶, 加入 75mL 浓度为 1000g/L 的 NaOH 溶液形成两层。然后从冰浴中取出开氏瓶, 使两层不发生混合, 并小心放到消化装置上, 立即加入长度为 20cm 的 20 根顶端密封的毛细管束, 并迅速连接蒸馏装置, 摇动开氏瓶使两层混合。

(6) 迅速加热消化装置, 以防由于消化液冷却而造成硼酸反吸于冷凝管中, 接近沸腾时减缓加热速度, 使其平稳沸腾 5min, 再迅速蒸馏到三角锥瓶中的体积为 130mL。取下接收用三角锥瓶, 用水清洗冷凝管尖端后再蒸馏 1min 停止加热, 冷却到冷凝管不再有液滴流出, 此时, 瓶中液体体积为 150mL。

(7) 用 0.01N 的标准硫酸滴定至溶液由灰色转为淡紫色, 如果消耗的标准硫酸溶液超过 50mL, 应继续用 0.1N 标准硫酸滴定, 记录消耗的标准硫酸溶液体积。做空白实验时采用蔗糖代替油样。

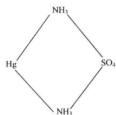


图 28-2 汞铵络合离子的分子结构

测定结果的计算式为

$$N_{ad} = \frac{0.014c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)(V_1 - V_2)}{m} \times 100 \quad (28-13)$$

式中 N_{ad} ——分析油样中氮含量，%；

$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ ——硫酸标准溶液的物质的当量浓度，mol/L；

V_1 ——标准硫酸溶液的消耗量，mL；

V_2 ——空白试验时标准硫酸溶液的消耗量，mL；

0.014——N 的毫摩尔值；

m ——煤样质量，g。

三、分析过程应注意的问题

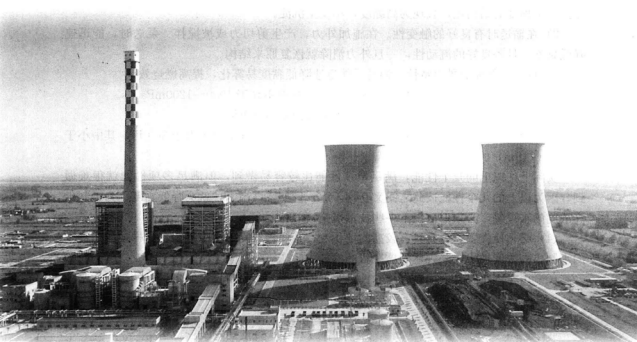
油样在消化过程中应先在低温下碳化一段时间，再提高温度进行沸腾消化，如果开始温度太高，样品会溅出而影响结果。要保证足够的消化时间使样品完全消化，所以消化液透明之后，还需继续消化 2h。

消化液在冰浴中冷却后加入过量碱液，此时酸碱液分成两层，在蒸馏之前一定要小心操作，防止两层溶液混合提前放出 NH_3 而造成结果偏低。蒸馏时，接好蒸馏装置后应立即加热以防由于消化液冷却而造成硼酸反吸在冷凝管影响对 NH_3 吸收，同时，加热到接近沸腾时应减缓加热速度，使溶液平稳沸腾，防止 NH_3 逸出过快造成硼酸无法吸收而使试验结果偏低。

加入 Na_2S 的目的是将 Hg 沉淀出来，Hg 是有毒物质，因此实验结束后废液不能随便倒入下水道，而应收集处理。

第四篇

水煤浆的计量与质量检验技术



第二十九章 水煤浆特性及基准换算

第一节 水煤浆特性

水煤浆是 20 世纪 70 年代发展起来的煤基流体燃料,在国外发展迅速,我国自 1982 年开始经过 20 多年的开发研究,共取得了水煤浆的重大科技成果 33 项,在技术开发、工业化制浆及燃烧方面具备一定的基础和力量,技术已经成熟,能满足工业化的基本要求。截至 2002 年,我国已建成水煤浆厂 15 座,生产能力达 4.26Mt/a,数量和生产能力均达到世界第一位。

一、水煤浆的组成成分

水煤浆在国际上称为 CWM (Coal Water Mixture) 或 CWF (Coal Water Fuel),其化学组成为 70% 的煤,化学添加剂为 1%,其余为水。它具有石油一样的流动性和稳定性,可以泵送、雾化和稳定着火燃烧,可以长距离管道输送与储存。燃用水煤浆与直接烧煤相比,具有燃烧效率高、污染物排放低、储存运输方便且无污染等优点,是一种新型的洁净燃料。

二、水煤浆的质量特征

水煤浆作为一种燃料,它必须具备一些便于燃烧和使用的性质,主要包括以下方面:

- (1) 为了便于燃烧,水煤浆的浓度不能太低,一般要求达到 62%~70% 左右。
- (2) 水煤浆要求有良好的流变性,水煤浆流变性是影响水煤浆储存、输送及雾化燃烧的重要因素,表现以下方面。

1) 水煤浆中的煤粒能保持均匀、分散、悬浮状态,具有良好的稳定性,在存储时能保持一定程度的结构化,表现为高黏度,不发生沉淀。

2) 在输送时有良好的触变性。在施加外力、产生剪切力或被搅拌、泵送时,能迅速降低黏度,具备良好的流动性,一旦外力消除就恢复原来结构。

3) 具有类似油的黏温特性,升温后能迅速降低黏度易雾化,提高燃烧效率。

一般要求在常温和 100s^{-1} 的剪切率下,表观黏度不高于 $1000\sim 1200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

(3) 良好的稳定性,存放一个月不产生不可恢复的硬沉淀。

(4) 为了提高燃烧效率,要求粒度较小,一般要求粒度上限不大于 300 目,其中小于 200 目 ($74\mu\text{m}$) 的含量不少于 75%。

实际上,以上的几个性能,满足单一性能比较容易做到,但满足多项性能就很难做到,因为以上的几个性能彼此之间又互相矛盾,例如浓度高了,就会降低黏度。为了制出高浓度的水煤浆,必须采取以下一些技术措施:

(1) 必须使煤颗粒分布具有较高的堆积效率,使颗粒间的空隙最少,这样才能用最少的水制出高浓度的水煤浆,达到这个目的的技术叫“级配”。

(2) 由于细小煤粒表面具有疏水性,比表面积大,容易自发发生集聚,使煤粒与水不

能密切结合形成浆体,所以必须加入分散剂,改变煤粒表面性质,使煤粒表面紧紧地被水分子和添加剂分子包围,让煤粒能均匀地分布在水中,提高水煤浆的流动性。

(3) 水煤浆的煤粒在重力和其他外力的作用下容易发生沉淀,所以必须加入稳定剂。稳定剂一方面使水煤浆具有剪切变稀的流变特性,也就是说,静置时具有较高黏度,开始流动又能将黏度降下来;另一方面,是使沉淀物有松软的结构,防止不可恢复的硬沉淀。

从燃烧的角度出发,要求水煤浆的挥发分不能太低,一般要求大于 28%,否则不易着火燃烧。另外,为了防止炉内结渣,大多数锅炉采用固态排渣,所以要求灰熔点 (T_2) 高于 1250℃。

按照国标 GB/T 18855—2002《水煤浆技术条件》将水煤浆分为三级,其技术要求和测定方法见表 29-1。

表 29-1 水煤浆的技术要求

项 目		技术要求	试验方法
浓度 C (%)		I级为 >66.0 , II级为 $64.1\sim66.0$, III级为 $60.1\sim64.0$	GB/T 18856.2
黏度 η (浆温 20℃, 剪切率 $100s^{-1}$, $mPa \cdot s$)		<1200	GB/T 18856.4
发热量 $Q_{\text{net,com}}$ (MJ/kg)		I级为 >19.50 , II级为 $18.51\sim19.50$, III级为 $17.00\sim18.50$	GB/T 18856.6
灰分 A_{com} (%)		I级为 <6.0 , II级为 $6.00\sim8.00$, III级为 $8.01\sim10.00$	GB/T 18856.7
硫分 S_{com} (%)		I级为 <0.35 , II级为 $0.35\sim0.65$, III级为 $0.66\sim0.80$	GB/T 18856.8
煤灰软化温度 ST (℃)		$>1250^\circ\text{C}$	GB/T 18856.10
粒度	$P_{\text{com}, +0.20\text{mm}}$ (%)	I级为 <0.03 , II级为 $0.03\sim0.10$, III级为 $0.11\sim0.50$	GB/T 18856.3
	$P_{\text{d}, +0.075\text{mm}}$ (%)	≥ 75.0	
挥发分 V_{de} (%)		I级为 >30.00 , II级为 $20.01\sim30.00$, III级为 <20.00	GB/T 18856.7

三、水煤浆的分类

根据制备水煤浆所采用的煤的品种、加工工艺等因素,水煤浆分类见表 29-2。

表 29-2 水煤浆的种类和用途

水煤浆的种类	水煤浆的特征	使用方法	用 途
中浓度的水煤浆	浓度 50%	管道输送	经脱水供锅炉燃烧
高浓度的水煤浆	浓度 70%, 添加剂 1%	泵送, 燃烧	做锅炉燃料代油
超细、超低灰水煤浆	粒度 $<10\mu\text{m}$, 灰分 $<1\%$, 浓度 50%	替代油燃料	燃气轮机直接燃用
中、高灰水煤浆	灰分 25%~50%, 浓度 50%~65%	泵送, 燃烧	供燃煤锅炉
超纯水煤浆	灰分 0.1%~0.5%, 浓度 50%~65%	直接做燃料	供燃油或燃气锅炉
原煤水煤浆	原煤就地制浆	直接做燃料	供燃煤锅炉
固硫型水煤浆	加入固硫剂	泵送, 燃烧, 固硫	脱硫效果好
环保型水煤浆	55%煤, 45%黑液, 1%添加剂	泵送, 雾化燃烧	脱硫效果好

四、水煤浆的添加剂

从以上的叙述,已经知道在水煤浆中添加添加剂用于改变其流变性。由于煤是疏水性的,添加剂的作用是改变煤表面的亲水性,使煤粒充分湿润和均匀地分散在少量水中,改善水煤浆的流动性并降低水煤浆的黏度,同时使煤粒长期均匀分散。

添加剂通常包括分散剂、稳定剂及一些辅助化学药剂。分散剂的作用机理可从润湿分散作用、静电斥力分散作用及空间位阻与熵斥力分散作用等三方面考虑。分散剂一般为表面活性剂,它有亲水基和疏水基,在水煤浆中,疏水基在煤粒表面定向排列,从而对煤粒起很好的分散作用,分散剂能显著地降低水的表面张力,提高煤粒的润湿性。稳定剂的作用是为了确保水煤浆的稳定性,也就是说保证水煤浆在储存和输送过程中保持均匀的特性,其作用机理是使水煤浆中已分散的颗粒与周围其他颗粒及水之间结合成为一种较弱、但又有一定强度的三维空间结构,这种结构对沉淀形成一种机械阻力,从而保证水煤浆的稳定性。

添加剂主要有阴离子型和非离子型,阴离子型包括萘磺酸甲醛缩合物、磺化木质素、磺化腐殖酸、石油磺酸盐和磺化沥青等,非离子型有环氧丙烷和环氧乙烷段聚合物丙烯酸及其酯共聚等,归结起来有以下类型的添加剂。

- (1) 萘系列添加剂。
- (2) 腐殖酸系列添加剂。
- (3) 木质素磺酸盐类添加剂(从造纸废液中提取)。
- (4) 羧酸类添加剂。
- (5) 环氧乙烷类非离子添加剂。

五、水煤浆的制备工艺

水煤浆的制备工艺包括制浆煤种的选择、级配技术、制浆设备、制备工艺及添加剂等。

(1) 制浆煤种的选择。根据煤的煤质指数和实验室成浆试验判断煤炭成浆的难易程度,制浆用的煤种一般采用成浆性好、燃烧性能好的煤种。

(2) 级配技术。制备高浓度的水煤浆要求水煤浆中的大小颗粒能够互相充填,达到最大的堆积密度,这就要求水煤浆中颗粒分布要有一定规律,这是级配技术的关键。

(3) 制浆工艺。水煤浆制浆工艺包括破碎、磨矿、搅拌、滤浆与剪切,磨矿是制浆的关键环节,不但要求产品磨到一定的细度,而且还要有一定的粒度分布,一般有干磨和湿磨两种。但由于干磨具有功耗大、新生表面容易氧化等特点,因此一般采用湿磨法,湿磨法又分为高浓度湿磨和中浓度湿磨。

- (4) 制浆设备。包括球磨机、输浆泵、搅拌器等。
- (5) 添加剂。包括分散剂和稳定剂。

制浆的通用原则流程为原料煤准备→洗选降灰→分级破碎→磨碎配级→添加水和化学药剂→捏混搅拌→熟化加工→装罐。

第二节 水煤浆的基准及换算

一、基准的含义与表示方法

水煤浆的基准是指水煤浆所处的状态或为生产需要而设立的成分组合，水煤浆实际上可视为“含大量水分的煤”，水煤浆的收到基准用水煤浆的英文简称“cwm”表示，它是“Coal Water Mixture”第一个字母的缩写，其他基准表示方法与煤一致。水煤浆各个基准的表示方法见表 29-3。

表 29-3 水煤浆各个基准的表示方法

基准名称	代表符号	基准名称	代表符号
收到基	cwm	干燥基	d
空气干燥基	ad	干燥无灰基	daf

二、基准的分类

收到基是指收到水煤浆时所处的状态，而空气干燥基是指水煤浆干燥试样与空气湿度达到平衡时所处的状态，干燥状态是指除去水煤浆所有水分下的状态，干燥无灰状态是指水煤浆不计算灰分和水分的状态。不同基准采用工业分析和元素分析的结果来表示如下。

(1) 收到基。

$$M_{\text{cwm}} + A_{\text{cwm}} + V_{\text{cwm}} + \text{FC}_{\text{cwm}} = 100$$

$$M_{\text{cwm}} + A_{\text{cwm}} + C_{\text{cwm}} + H_{\text{cwm}} + N_{\text{cwm}} + S_{\text{c, cwm}} + O_{\text{cwm}} = 100$$

(2) 空气干燥基。

$$M_{\text{ad}} + A_{\text{ad}} + V_{\text{ad}} + \text{FC}_{\text{ad}} = 100$$

$$M_{\text{ad}} + A_{\text{ad}} + C_{\text{ad}} + H_{\text{ad}} + N_{\text{ad}} + S_{\text{c, ad}} + O_{\text{ad}} = 100$$

(3) 干燥基。

$$A_{\text{d}} + V_{\text{d}} + \text{FC}_{\text{d}} = 100$$

$$A_{\text{d}} + C_{\text{d}} + H_{\text{d}} + N_{\text{d}} + S_{\text{c, d}} + O_{\text{d}} = 100$$

(4) 干燥无灰基。

$$V_{\text{daf}} + \text{FC}_{\text{daf}} = 100$$

$$C_{\text{daf}} + H_{\text{daf}} + N_{\text{daf}} + S_{\text{c, daf}} + O_{\text{daf}} = 100$$

三、基准的换算

水煤浆同一个品质特征指数用不同的基准来表示时，其数据是不一样的，它们的大小关系为干燥无灰基>干燥基>空气干燥基>收到基，组分越多的基准数据越小。它们之间存在一定换算关系，不同基准之间的换算按式(29-1)计算，即

$$Y = kx \quad (29-1)$$

式中 Y——同一特征指数换算到某一基准后的数据；

x——同一特征指数已知基准的数据；

k ——换算系数,见表 29-4。

表 29-4 水煤浆不同基准的换算系数

换算后基 已知基	收到基	空气干燥基	干燥基	干燥无灰基
收到基	1	$\frac{100-M_{ad}}{100-M_{csm}}$	$\frac{100}{100-M_{csm}}$	$\frac{100}{100-M_{csm}-A_{csm}}$
空气干燥基	$\frac{100-M_{csm}}{100-M_{ad}}$	1	$\frac{100}{100-M_{ad}}$	$\frac{100}{100-M_{ad}-A_{ad}}$
干燥基	$\frac{100-M_{csm}}{100}$	$\frac{100-M_{ad}}{100}$	1	$\frac{100}{100-A_d}$
干燥无灰基	$\frac{100-M_{csm}-A_{csm}}{100}$	$\frac{100-M_{ad}-A_{ad}}{100}$	$\frac{100-A_d}{100}$	1

第三节 水煤浆常规分析项目的分析方法说明

水煤浆常规分析项目是指水煤浆在生产或贸易过程中必须检验的项目,如水煤浆浓度、工业分析、元素分析、全硫、发热量、灰熔点、灰成分分析等。这些项目如果采用水煤浆的固体干燥样品进行分析的话,其分析方法与原煤的分析方法完全一致,只需通过基准换算就变为水煤浆的质量指标,基准换算系数为

$$k = \frac{100 - M_{csm}}{100 - M_{ad}} \quad (29-2)$$

如果采用水煤浆样品进行分析,分析方法与原煤的分析方法也基本一致,只是一些试验条件有所不同。除发热量外,其他项目的不同点就在于样品量。水煤浆的固体干燥样品的样品量为 1g 左右,而水煤浆样品量为 1.5g 左右。发热量的测定除了样品量不同,由于水煤浆中含有大量水分,测定时必须加助燃物质,直接用点火丝点火很难着火。可以用已知质量的擦镜纸折成双层垫于燃烧皿底部,称取已经搅拌均匀无硬块沉淀的水煤浆样品 1.5~1.8g,迅速将样品包裹好放于坩埚架上,立即实验。在这里强调要立即试验的原因是如果放置一段时间之后,样品的弹筒发热量容易重复性超标。原因是样品放置一段时间之后,其浓度会发生微弱的变化。由于擦镜纸本身燃烧产生热值,因此在计算水煤浆热值时必须将擦镜纸的热值扣除掉。

由于这些项目与原煤的分析方法是一致的,可以参看本书第二篇中有关章节。

第三十章 水煤浆的质量监督与 计量、采制样方法

第一节 水煤浆的质量监督

一、燃水煤浆电厂的生产情况

水煤浆是煤基流态燃料，通过雾化后能高效燃烧，其燃烧系统如图 30-1 所示。水煤浆作为煤基流态燃料，其中又含有 30% 不可燃的水分，并且其低位热值也较低（一般低于 20MJ/kg），所以喷嘴的雾化技术和燃烧器的配风技术是保证水煤浆着火和稳定燃烧的关键。

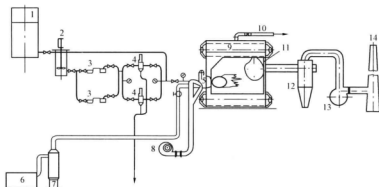


图 30-1 水煤浆燃烧系统图

- 1—水煤浆储罐；2—搅拌器；3—供浆泵；4—在线式过滤器；5—水煤浆燃烧器；
6—空气压缩机；7—储气罐；8—送风机；9—水煤浆锅炉炉主机；10—主汽管道；
11—炉内除尘装置；12—除尘器；13—引风机；14—烟囱

水煤浆的喷嘴必须具备良好的雾化特性，能稳定着火，并有较好的燃烧特性和较高的燃烧效率；水煤浆的喷嘴还需要合适的雾化角和射程，负荷调节性能好，在一定的负荷变化范围内，喷嘴仍保持良好的雾化特性。国内外已研发了 10 种喷嘴，主要有 Y 型、旋流型、撞击型、转杯型、对冲型，我国研究的主要有三种，即低压旋流内混型、Y 型组合喷嘴和撞击型多级雾化喷嘴。

水煤浆燃烧器又称配风机，是水煤浆燃烧的另一个关键设备。水煤浆的燃烧热源主要依靠高温烟气的回流，以使煤浆雾炬得到有效加热，能够及时着火。同时，合理的配风加强燃烧室内的窜动，提高燃烧速度和燃尽性。合理配风还影响到污染物

的排放,分段送风可控制 NO_x 的生成和排放,另外,一、二次风混合适时适量可保证燃烧的稳定性 and 经济性。燃烧器可分为旋流式和直流式,水煤浆燃烧器一般多采用旋流式,可利用旋转的气流产生合适的回流区,用回流的高温烟气来加热水煤浆,保证其稳定地着火和燃烧。

二、入厂水煤浆的质量监督

根据合同的要求对入厂水煤浆进行计量、采样和化验,检验入厂水煤浆是否符合合同要求,并且根据检验结果对入厂水煤浆进行交易结算。水煤浆计量与油相似,也采用石油尺或者通过管道上的流量计进行计量。根据水煤浆的运输工具,可分为管道、罐车、轮船、浆罐等。管道采样主要在管道上安装取样管,取样管带有斜口并且有阀门;而其他的运输工具则采用专门的采样器,其原理与油的采样器相似,通过提绳将容器的压盖打开,等到装满水煤浆,松开提绳,压盖在弹簧力作用下,自动将容器压紧。采样时一般以一浆罐或一船作为一个采样单元,甚至以一个供货单位一天的供货量作为一个采样单元。入厂水煤浆必须检验的化验项目包括以下方面:

(1) 对每一批来样进行浓度、表观黏度、粒度、密度、工业分析、全硫、发热量等的测定。

(2) 采用新品种的煤制浆还必须另增加水煤浆灰熔融性测定及水煤浆稳定性测定,以及黏温特性测定。

(3) 每年进行一次综合样品的元素分析测定。

三、入炉水煤浆的质量监督

入炉水煤浆的质量监督是根据机组的设计,为生产提供合格的水煤浆,一方面保证机组的安全生产,另一方面为计算电厂的重要经济指标——标准水煤浆消耗量提供数据。入炉水煤浆的数量验收通过管道上的流量计进行计量。入炉水煤浆的采样在入炉泵之后的管道中采取,对入炉水煤浆的质量检验基本要求如下:

(1) 每天至少对入炉混合样进行表观黏度、浓度、密度、粒度、全硫分、工业分析和发热量的测定。

(2) 每年或每半年对入炉混合样进行水煤浆和灰成分的全分析。

(3) 入炉水煤浆的质量变化频繁,则应增加检测频率。

(4) 对不同质量的水煤浆,还要化验灰熔融性测定及水煤浆稳定性测定,并进行元素分析。此外,还要测定不同温度下水煤浆的黏度,绘制黏度—温度曲线。

第二节 水煤浆的计量

一、水煤浆的计量方法

水煤浆的计量工作包括取样测量水煤浆的密度、体积和计算。水煤浆的密度测定一般采用密度瓶法,在后面的章节会详细叙述。水煤浆的密度以 20°C 下测量的密度作为标准密度,如果在其他温度下测定,必须换算为标准密度,换算关系为

$$\rho_{20} = \rho_t + 0.00027(t - 20) \quad (30-1)$$

式中 ρ_{20} ——水煤浆在 20℃ 下的密度, t/m^3 ;

ρ_t ——水煤浆在 t ℃ 下的密度, t/m^3 ;

t ——测定水煤浆密度时的温度,℃。

容器中的水煤浆体积检测方法采用石油尺检定体积, 检定方法与石油一致, 先检定容器中的空高, 再算出浆高, 然后查容积表 (见表 30-1 和表 30-2) 得到在检定温度下的容积。查表时浆高的小数点后第三位和第四位查区间容积表 (见表 30-2), 再换算为 20℃ 下的标准容积 [计算式为式 (30-2)]。而管道体积计量一般用流量计。

表 30-1

某水煤浆罐的容积表

高度 (m)	容量 (m^3)	高度 (m)	容量 (m^3)	高度 (m)	容量 (m^3)
1.700	85.031	3.800	190.377	6.000	300.740
1.800	90.047	3.900	195.393	6.010	301.241
1.900	95.064	4.000	200.410	6.100	305.756
2.000	100.080	4.100	205.426	6.200	310.773
2.001	100.130	4.200	210.443	6.300	315.789
2.100	105.097	4.300	215.459	6.400	320.806
2.200	110.113	4.400	220.476	6.500	325.822
2.300	115.130	4.500	225.492	6.600	330.839
2.400	120.146	4.600	230.509	6.700	335.855
2.500	125.163	4.700	235.525	6.800	340.872
2.600	130.179	4.800	240.542	6.900	345.888
2.700	135.196	4.900	245.558	7.000	350.905
2.800	140.212	5.000	250.575	7.100	355.921
2.900	145.229	5.100	255.591	7.200	360.938
3.000	150.245	5.200	260.608	7.300	365.954
3.100	155.262	5.300	265.624	7.400	370.971
3.200	160.278	5.400	270.641	7.500	375.987
3.300	165.295	5.500	275.657	7.600	381.004
3.400	170.311	5.600	280.674	7.700	386.020
3.500	175.327	5.700	285.690	7.800	391.037
3.600	180.344	5.800	290.707	7.900	396.053
3.700	185.360	5.900	295.723	7.921	397.107

表 30-2

某水煤浆罐区间容积表

0.250~0.750m				0.750~7.921m			
cm	容积 (m³)	mm	容积 (m³)	cm	容积 (dm³)	mm	容积 (dm³)
1	0.502	1	0.050	1	0.502	1	0.050
2	1.005	2	0.101	2	1.003	2	0.100
3	1.507	3	0.151	3	1.505	3	0.150
4	2.010	4	0.201	4	2.007	4	0.201
5	2.512	5	0.251	5	2.508	5	0.251
6	3.014	6	0.301	6	3.010	6	0.301
7	3.517	7	0.352	7	3.512	7	0.351
8	4.019	8	0.402	8	4.013	8	0.401
9	4.522	9	0.452	9	4.515	9	0.452

$$V_{20} = V_t + 0.000\ 36(t - 20) \quad (30-2)$$

式中 V_{20} ——水煤浆在 20℃时的体积, m³;

V_t ——水煤浆在 t ℃时的体积, m³;

t ——测定水煤浆密度时的温度,℃。

最终水煤浆的质量计算式为

$$m = (\rho_{20} - 0.001\ 1)V_{20} \quad (30-3)$$

式中 0.001 1——空气浮力修正值, t/m³。

二、水煤浆计量结果计算示例

下面以某电厂一个水煤浆罐的计量来说明水煤浆的计量过程:

【例 30-1】 某罐检尺空高读数为 1.100m, 取样测定在 30℃下的密度为 1.232 1t/m³, 浆温为 65.9℃, 罐高 8.243m, 计算水煤浆的质量。

解: (1) 将实测密度换算为标准密度, 即

$$\rho_{20} = \rho_t + 0.000\ 27(t - 20) = 1.234\ 8(\text{t/m}^3)$$

(2) 将实测的体积换算为标准体积, 浆高 $h = 8.243 - 1.1 = 7.143$ (m), 查表 30-1 和表 30-2 得 $V_t = 358.078\text{m}^3$, 即

$$V_{20} = V_t + 0.000\ 36(t - 20) = 358.670(\text{m}^3)$$

(3) 水煤浆的质量为

$$m = (\rho_{20} - 0.001\ 1)V_{20} = 442.49(\text{t})$$

第三节 水煤浆的采样方法

一、水煤浆样品的类型

根据采样的位置和时间, 水煤浆样品的分类如下:

(1) 上部样。水煤浆顶液面下深度为 1/6 处所采取的样品。

(2) 中部样。水煤浆顶液面下深度为 1/2 处所采取的样品。

- (3) 下部样。水煤浆顶液面下深度为 $5/6$ 处所采取的样品。
- (4) 开始样。设装(卸)车的时间为 t , 则装(卸)车 $10\%t$ 时所采取的样品。
- (5) 中间样。装(卸)车 $50\%t$ 时所采取的样品。
- (6) 结束样。装(卸)车 $90\%t$ 时所采取的样品。
- (7) 子样。采样器动作一次或者截取水煤浆流断面所采的一份样。
- (8) 总样。从一个采样单元所采的子样合并而成的水煤浆样。

二、水煤浆在不同采样地点的采样方法

通常采取的水煤浆样品包括生产样和商品样, 水煤浆的采样地点包括管道、罐、车、轮船等, 下面分别对生产样和商品样的采样方法进行叙述。

1. 水煤浆生产样的采样方法

(1) 不同采样地点的采样方法。水煤浆生产中的样品一般在装水煤浆的容器(如罐)、管道、溜槽中采取。在容器中采取时, 一般采用勺子或采样器采取水煤浆面下 $10\sim 20\text{cm}$ 处的样品; 在溜槽中采取时, 一般截取溜槽出口的整个横截面作为一个子样。在管道中采取时, 分为管道出口处采样和管道中部采样。在管道出口处以截取溜槽出口的整个横截面作为一个子样; 而在管道中部采样, 则在泵出口的管道上垂直安装取接管取样(见图 30-2), 取样点前后的直管段长度不少于 $3D$ (D 为水煤浆输送管道的直径), 取样管样品入口处的中心点与管道内壁的距离不小于 $D/3$ 。要求取样前先放掉部分水煤浆冲洗取接管。

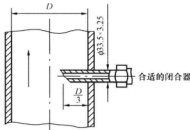


图 30-2 管道中部取样装置

(2) 采样间隔和子样量。水煤浆生产样的水煤浆生产正常的情况下, 如果生产时间小于 24h , 则每隔 1h 采样一次, 如果生产时间大于 24h , 则每隔 2h 采样一次。对于子样量的要求是每次采样量为 $0.5\sim 1\text{L}$ 。采集到的样品搅拌均匀后装瓶。

2. 水煤浆商品样的采取方法

(1) 不同采样地点的采取方法。

1) 水煤浆罐车采样。水煤浆罐车采样既可以在装车或卸车的管道出口截取一个横截面作为一个子样, 也可以采用专用的水煤浆采样器(见图 30-3)在罐车内采样。采样器采样的操作方法是: 将采样器垂直插入到预定的位置, 拉起提绳, 打开容器压盖, 水煤浆进入容器保持 $1\sim 2\text{min}$, 待水煤充满容器后松开提绳, 压盖在弹簧力的作用下, 自动将容器压紧, 将容器提出, 倒出水煤浆。

2) 轮船船舱采样。装载水煤浆的轮船一般分为几个船舱, 在船舱采样一般采用图 30-3 所示的采样器进行采样, 在子样数、子样量以及布点方法参照罐车的采样方法。

(2) 采样方案设计。

1) 采样单元。以 $900\text{t}\pm 60\text{t}$ 作为 1 个采样单元, 当运量超过 900t 或少于 900t 时, 以实际运量作为 1 个采样单元。

2) 子样数。起始采样单元 900t 的子样数为 15 个, 当运量超过 900t 时, 按式 (30-4)

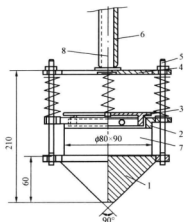


图 30-3 水煤浆采样器

- 1—底锥体；2—盛样桶圆固定压盘；
3—盛样桶顶盖；4—固定盘；5—连
杆；6—提杆；7—容器；8—提绳

计算，即

$$N = 15\sqrt{\frac{m}{900}} \quad (30-4)$$

式中 N ——实际应采子样数（数据取整数），个；
 m ——实际运量，t。

当运量不足 900t 时，可以按每 60t 采 1 个子样，但 1 辆车或 1 个船舱至少取 1 个子样，当只有 1 辆车或 1 个船舱时最少子样数为 3 个，2 辆车或 2 个船舱及 2 辆车或 2 个船舱以上至少取 6 个样。在水煤浆的品质不均匀或供需双方有特殊要求的情况下，应对每辆车或每个船舱进行上、中、下 3 层采样，每个辆车或每个船舱各取 3 个样。

3) 子样量。每个子样不少于 0.51kg。

4) 子样点布置方案。只对 1 辆车或 1 个船舱采样时，按上、中、下 3 层采样，当对多辆车或多个船舱采样时，按上、中、下的顺序进行采样。例如第一辆车取上层，第二辆车取中层，第三辆车取下层，第四辆车取上层，以此类推，但上、中、下 3 层子样数应相等，不足由最后一辆车或最后一个船舱补齐。在卸车或装车所采的开始样、中间样、结束样类比于上部样、中部样、下部样，也是按相同的顺序采样，当不足 3 个子样时均取中部样。

三、样品的缩分和保存

将采集的水煤浆样品搅拌均匀后，取出不少 1000mL 的样品作为分析样品，另外再取出不少 1000mL 的样品作为备查样。装水煤浆的容器应为不与水煤浆发生作用的密闭容器（如带盖塑料瓶等），放置位置应防止振动或光线照射。水煤浆备查样保存时间应不少于 2 个月。

四、水煤浆干燥样品的制备

水煤浆干燥样品是指水煤浆在一定温度下干燥到与空气湿度达到平衡时的样品，也就是样品在空气中连续 1h 质量变化不超过 0.1%。水煤浆干燥样品与普通煤样性质相当，因此在很多情况下，水煤浆品质检测直接用其干燥样品，然后再换算为水煤浆基准。水煤浆干燥样品的制备方法是 将 100g±10g 水煤浆样品置于浅盘中摊薄，放入 105~110℃ 送风干燥箱中干燥，每隔 1h 称量一次，直到前后两次的质量变化不超过 0.1g 为止。取出放在空气中冷却到室温并且达到空气干燥状态，将块状的水煤浆样品放入磨粉机中磨成全部通过 0.2mm 筛的样品后装瓶。

第三十一章 水煤浆的表观黏度和密度测定

第一节 水煤浆的表观黏度

水煤浆作为一种流体,在流动过程中流体平面间会产生一种摩擦力,这就是流体的黏性。在两个平行平面间受剪切的流体,单位接触面积上法向梯度为1时,由于流体黏性引起的内摩擦力或剪力的大小称为黏度。流体在某一距离间的速度变化量称为剪切速率,以 D_s 表示,单位为 s^{-1} 。非牛顿流体某一剪切速率下的黏度称为该剪切速率下的表观黏度。

水煤浆的表观黏度用 $\eta_{100} s^{-1}$ 表示,是指在剪切速率为 $100 s^{-1}$ 下的表观黏度,单位为毫帕·秒 ($mPa \cdot s$),下标为测定时的剪切速率。

一、测定原理

采用旋转黏度计,外筒加入适量的水煤浆,在规定的温度下,内筒以一定的角速度旋转,由测定旋转过程中圆筒所受的黏性力矩而得出相应剪切速率下的表观黏度。测量试样时,两个圆筒的间距以及接触面积直接决定了圆筒的黏性力矩,也就决定了所测的表观黏度,因而需对内筒和外筒作严格的规定。

二、仪器结构及试剂

图 31-1 所示为某一型号的水煤浆表观黏度计外形图。表观黏度计的技术参数如下:

- (1) 内筒外径为 36.8mm,高度为 60.0mm。
- (2) 外筒外径为 42.0mm,高度为大于 60.0mm。
- (3) 测量范围为 $1 \sim 10^4 mPa \cdot s$ 。
- (4) 剪切速率为 $1 \sim 150 s^{-1}$,可调。
- (5) 测量精度为 2‰,测量误差为 2.5%。



图 31-1 某型号水煤浆表观黏度计外形图

- (6) 恒温器。温度恒定范围为 $5 \sim 60^{\circ}C$,精度为 $\pm 0.1^{\circ}C$ 。
- (7) 材料和试剂。4 个标准油的动力黏度值为 $300 \sim 2500 mPa \cdot s$ ($20^{\circ}C$)。

三、水煤浆表观黏度分析

1. 试验前的准备工作

启动并调节恒温器，将温度恒定在 $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。将水煤浆样品搅拌均匀，至无软或硬沉淀为止。

2. 测定

将已搅拌均匀的水煤浆加入到旋转黏度计的外筒中，连接好测量装置，将测量容器放入到恒温器中恒温 5min。启动旋转黏度计，将其剪切速率调节到 100s^{-1} ，从第 5min 起，每隔 1min 记录 1 次仪器读数，共记录 5 次。

3. 仪器标定

以标准油代替水煤浆，按测定水煤浆表观黏度的步骤测定 4 个标准油的黏度，但标准油在恒温器中恒温时间为 90min，每个标准油连续测定 5 次，以 5 次测定值的平均值作为该标准油的测定值。以测定值为横坐标，标准值为纵坐标，画出校准曲线，依据曲线对测定值进行校准。

4. 结果计算

取所有的校准后记录值，按式 (31-1) 计算黏度值，即

$$\eta_{100\text{s}^{-1}} = \frac{\sum_{i=1}^n \eta_i}{n} \quad (31-1)$$

式中 $\eta_{100\text{s}^{-1}}$ ——水煤浆在 100s^{-1} 下的表观黏度， $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；

η_i ——水煤浆在第 i 次的记录数据的校准结果， $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；

n ——读数次数，次。

四、注意事项

水煤浆表观黏度受煤种、煤的变质程度、含煤浓度、粒度分布、药剂的性质与用量、水的性质、制备方法、存放时间、测定时的剪切率及程序、温度等因素影响。

水煤浆表观黏度是基于分子间的吸引力所致，温度升高，引力变小，黏度降低。用于标定仪器的标准油的标准值是在 20°C 时给出的，因此，确定水煤浆表观黏度的测定温度为 20°C 。

标准油的恒温时间通过对比试验表明，恒温时间越长，测定值与标准值的相对偏差就越小，通过试验表明标准油恒温时间至少 90min 以上。样品表观黏度测定的初期，系统的温度仍存在不均匀性，样品的状态也不十分稳定，直接影响测定结果，之后系统温度达到一致，经过搅拌均匀样品的状态趋向稳定。但水煤浆是一种非牛顿流体，或呈假塑性，或呈假触变性、膨胀性，测定过程存在剪切稀化现象，随着测定时间延长，表观黏度呈下降趋势，因此，确定恒温时间为 5min，然后每隔 1min 测定一次，以连续 5 次的测定结果的平均值作为最终结果。

测定表观黏度时须将样品的搅拌均匀，因为水煤浆作为一种悬浮液，虽然加入了分散剂，但静置一段时间后，或多或少会有软沉淀或硬沉淀产生。这种不均匀性直接影响到测定结果，搅拌均匀的样品与完全没有搅拌的样品测定结果相差可达到 $100\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以上。

第二节 水煤浆的密度

水煤浆的密度是指单位体积内的水煤浆质量，用符号“ ρ ”表示，计量单位为 g/cm^3 (kg/m^3 、 g/mL)，密度与样品质量和体积的关系式为

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (31-2)$$

式中 ρ ——水煤浆密度， g/cm^3 ；

m ——水煤浆质量， g ；

V ——水煤浆体积， cm^3 。

不同温度下的密度不同，一般来说，温度越高，密度越小，国家标准统一将 20°C 下的水煤浆密度作为标准密度。

一、水煤浆密度的测定方法

与其他流质一样，水煤浆密度的测定方法有密度计法和密度瓶法，此外，还有一些密度测定仪，自动化程度更高。由于水煤浆是一种煤基流体，是通过加入一些化学分散剂使水煤浆保持稳定的悬浮液状态，但其稳定是相对而言的，水煤浆在实验室静置一段时间都可能会有一些沉淀慢慢形成。如果采用密度计法，在样品的恒温过程中，沉淀的形成会影响测定结果精密度，因此，国家标准推荐的方法是密度瓶法。

密度瓶法的测定原理是在密度瓶中加入一定量的水煤浆，在恒温水浴中恒温使水煤浆温度恒定在 20°C ，用天平称出样品的质量，由样品的质量除以体积（排出水的体积）则得到水煤浆的密度。

二、测定步骤

1. 测定所用的仪器和试剂

测定所用的仪器主要是恒温器（或恒温水浴）、密度瓶、分析天平等。恒温器（或恒温水浴）能够将温度恒定在 $20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，密度瓶是带有毛细管的容量瓶，容积为 60mL ，外形见图31-2。

试剂方面主要是洗液和蒸馏水，用于清洗塞子和密度瓶污染物可以是轻汽油、铬酸洗液或其他有机溶剂。煮沸过除去 CO_2 的蒸馏水用于测定密度瓶空白值。

2. 具体测定步骤

(1) 密度瓶的准备。密度瓶及塞子应先用轻汽油或其他有机溶剂清洗掉污染物，如果不能清洗干净，则用铬酸洗液清洗，接着用蒸馏水清洗，放入干燥箱中烘干干燥后冷却到室温待用。

(2) 密度瓶空白值的测定。先称量干燥清洁密度瓶的质量，接着沿密度瓶内壁注满煮沸过除去

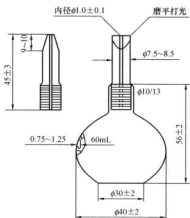


图 31-2 密度瓶外形图

CO₂ 的蒸馏水, 置于控温在 20℃±0.5℃ 的恒温器中恒温 1h, 盖上瓶塞。此时, 多余的水会从瓶塞的毛细管中流出, 要求密度瓶和瓶塞不能有空气泡, 否则必须重新加水塞盖。迅速擦干密度瓶, 放在电子天平上称出密度瓶和蒸馏水的总质量, 由总质量减去密度瓶的质量得到蒸馏水的质量, 也就是空白值 (用 m_0 表示), 再继续将密度瓶放到恒温器中恒温 30min, 再一次称量直到前后两次的质量差不超过 0.001 5g。取这两次的质量算术平均值作为密度瓶的空白值, 密度瓶的空白值至少每月测定一次。

(3) 样品密度测定。称量已经干燥并测过空白值的密度瓶的质量, 用 m_b 表示, 接着往密度瓶中加入约半密度瓶容积的已搅拌均匀的水煤浆, 称量此时密度瓶与水煤浆的总质量, 用 m_{b+s} 表示, 如果水煤浆的质量用 m_1 表示, 则有

$$m_1 = m_{b+s} - m_b \quad (31-3)$$

继续往密度瓶加入已煮沸的蒸馏水至瓶口 1cm 处, 放入控温在 20℃±0.5℃ 恒温器中恒温 30min, 用吸管往密度瓶中滴加蒸馏水至瓶口, 盖上瓶塞。此时, 多余的水会从瓶塞的毛细管中流出, 要求密度瓶和瓶塞不能有空气泡, 否则必须重新加水塞盖。迅速擦干密度瓶, 放在电子天平上称量, 此时水煤浆、蒸馏水、密度瓶的总质量用 m_2 表示, 水煤浆的标准密度计算式为

$$\rho_{20} = \frac{0.998\ 2m_1}{m_0 + m_1 - m_2} \quad (31-4)$$

式中 ρ_{20} ——水煤浆的标准密度, g/cm³;

m_1 ——水煤浆的质量, g;

m_0 ——密度瓶的空白值, g;

m_2 ——水煤浆、蒸馏水、密度瓶的总质量, g;

0.998 2——水在 20℃ 时的密度, g/cm³。

取两次重复试验的算术平均值为水煤浆密度最终结果。

(4) 其他温度下的密度换算。试验结果为 20℃ 的标准密度, 换算为其他温度下的密度按式 (31-5) 计算, 即

$$\rho_t = \frac{\rho_{20}}{k_t} \quad (31-5)$$

式中 ρ_t ——水煤浆在 t ℃ 时的密度, g/cm³;

k_t ——水煤浆 20℃ 的密度换算为 t ℃ 时的密度的换算系数, 见表 31-1。

表 31-1

换算系数 k_t 表

温度 (℃)	换算系数 k_t	温度 (℃)	换算系数 k_t
6	1.001 74	11	1.001 40
7	1.001 70	12	1.001 29
8	1.001 65	13	1.001 17
9	1.001 58	14	1.001 00
10	1.001 50	15	1.000 90

续表

温度 (°C)	换算系数 k_t	温度 (°C)	换算系数 k_t
16	1.000 74	26	0.998 57
17	1.000 57	27	0.998 31
18	1.000 39	28	0.998 03
19	1.000 20	29	0.997 73
20	1.000 00	30	0.997 43
21	0.999 79	31	0.997 13
22	0.999 56	32	0.996 82
23	0.999 53	33	0.996 49
24	0.999 09	34	0.996 16
25	0.998 83	35	0.995 82

三、测定结果的影响因素

采用密度瓶法测定水煤浆的密度实际上是通过往密度瓶中加入一定量的水煤浆（约为密度瓶的一半体积），由加入水煤浆后被排走的蒸馏水的体积来求水煤浆的体积，然后由水煤浆的质量除以体积得到密度值的。操作方法是先测定密度瓶装满蒸馏水时的蒸馏水质量，然后往密度瓶中加入一定量的水煤浆，势必排走一部分蒸馏水，这一部分蒸馏水的体积就是水煤浆的体积。式（31-4）中的分母 $m_0 + m_1 - m_2$ 就是被排走的这一部分蒸馏水的质量，再除去蒸馏水在 20°C 时的密度就得到被排走的这一部分蒸馏水的体积，从而求出水煤浆的体积。

影响测定精确度首先是水煤浆的温度，水煤浆的密度随温度的升高而降低，随温度的降低而增大，因此，恒温器的控温性能越好，也就是控温的精确度越高，测定结果越精确。所以国家标准中对恒温器的控温性能作了明确规定，要求温度能控制在 20°C ± 0.5°C，同时对样品的恒温时间也有明确规定。目前恒温器有恒温水浴或其他无水的恒温器，如果使用恒温水浴，样品称量时如果没有将水擦干净，则会对测定结果产生影响。

密度瓶的清洁程度也影响测定结果，因此，在试验前应将密度瓶清洗干净并烘干待用，平常如果没有马上使用的话应保存在干燥塔中。使用时，密度瓶中和瓶塞不能有气泡，否则会影响称量的准确性和测定结果。

第三十二章 水煤浆的稳定性和 pH 值测定

第一节 水煤浆的稳定性

水煤浆的稳定性是指在一定时间内保持物性均匀的一种性质。

水煤浆的稳定性检测包括动态稳定性和静态稳定性,动态稳定性是水煤浆在振荡后在一定时间内保持物性均匀的一种性质,而静态稳定性是水煤浆在放置一段时间后保持物性均匀的一种性质。这两种性质是评价水煤浆在动态和静态情况下保持物性均匀的能力。

一、影响水煤浆的稳定性因素

水煤浆的稳定性是评价水煤浆品质的一个重要指标,水煤浆的稳定性的好坏直接影响到生产。水煤浆是一种煤基流体,煤颗粒在水中通过加入分散剂形成均匀的悬浮液状态,这种状态在一定时间内保持其稳定性,对生产来说有非常重要的意义。如果水煤浆的稳定性差,煤颗粒的沉降,对水煤浆的储存来说会大大增加搅拌所消耗的电能;同时还影响水煤浆的流动性,煤颗粒沉降在输送管道上,容易造成管道堵塞,增加泵的输送压力,消耗电能;此外,还影响到燃水煤浆锅炉的燃烧稳定性。

不同煤种的煤制成的水煤浆稳定性不同,煤的物理化学性质对水煤浆的稳定性影响很大。煤种的亲水性会极大地影响到水煤浆的流变性和稳定性,煤种的亲水性越好,制成的水煤浆的稳定性就越好。煤种的亲水性与煤中的 O/C 比有密切的关系,当 O/C 比增加时,煤中的羧基和羟基增加,煤的亲水性增强。所以,煤化程度越低的煤制成的水煤浆的稳定性就越好,这个特点在生产实践也得到证明。煤中的矿物质的种类和含量对水煤浆的稳定也产生影响,当煤中方解石、黄铁矿、石英等难溶的矿物质含量较多时,这些矿物质的密度较大,容易下沉,破坏了体系结构,因此浆体变为不稳定;但煤中黏土类的矿物质增加时,如高岭土、蒙脱土、伊利土等,反而使水煤浆稳定性变好。这些矿物质容易与水作用胶态化和膨化,由于黏土类的矿物质的与煤颗粒的异质特性及静电排斥作用,填充在煤颗粒间隙胶态化和膨化矿物质有效地隔阻了煤粒的聚集而产生的深度聚结。同时其易水膨化特性,使水煤浆的黏度增加,也提高了水煤浆的稳定性。此外,矿物质在浆体中溶解出来的高价阳离子(如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+})越多,水煤浆的稳定性越好。

不同粒级的煤粒按一定的配比制浆可以提高水煤浆的浓度和稳定性。研究发现,粒径大于 $75\mu\text{m}$ 的煤单独成浆效果差,粗粒的煤与搅拌起来没有黏稠,仍然是松散的两相混合物;粒径小于 $75\mu\text{m}$ 甚至更小粒径的煤能单独成浆,但难以制成高浓度的浆体。而不同粒级的煤粒按一定的配比制浆不仅能够提高浆体浓度,而且浆的黏度和稳定性也相应提高。这是通过级配技术,小颗粒煤正好填充了大颗粒煤留下的孔隙,减少了孔隙率,提高了浓度,因此级配配合合理的煤粉其浆体才能达到适宜的黏度和良好的稳定性。

化学添加剂的作用是改变煤粒的表面性质,使煤颗粒在水中分散,使浆体有良好的流变性和稳定性。此外还可以调节水煤浆的酸碱度,消除有害因素。添加剂分为分散剂、稳定剂和助剂。分散剂能够改变煤粒的表面性质,直接影响浆体的分散性和稳定性,而稳定剂直接影响浆体的稳定性。化学添加剂的种类很多,常用的有木质素磺酸钠、腐殖酸、石油磺酸盐等,总的分类为阴离子型和非离子型两种添加剂。研究发现,阴离子型添加剂总体来说其成浆性、稳定性优于非离子型型添加剂。对于阴离子型添加剂来说,多核芳烃的成浆性、稳定性较好,取代基对成浆性、稳定性也有一定的影响,取代基为甲基成浆性较好,而取代基为苄基次之。而非离子型型添加剂的憎水基团的链长增加,其分散性效率提高、成浆性及稳定性变好。

水煤浆浓度也是影响水煤浆稳定性的一个重要因素,有工业价值的水煤浆浓度通常要维持在 60% 以上。水煤浆的黏度对浓度变化十分敏感,当密度接近最大的堆积密度时,黏度及屈服应力急剧增加,从而使水煤浆的稳定性变好。同时,当水煤浆中的固体含量增加时,煤粒之间的相互作用力增大,空隙的减少降低了煤颗粒的沉降速度,相应增加了水煤浆的稳定性。因此,水煤浆往往会采用高浓度存储、低浓度使用的方法。

当水煤浆的温度增高时,浆体的介质黏度降低,根据斯托克斯公式,水煤浆的沉降速度加快,从而使水煤浆的稳定性降低,因此,制备水煤浆的温度不宜过高。水煤浆的 pH 值对水煤浆的稳定性也有一定的影响,适当提高水煤浆的 pH 值,加入适当的碱性物质,可以减缓含氧活性基团的逐渐水化、离解和小分子溶出对水煤浆体系的暂时平衡状态所造成的破坏,从而使水煤浆的静态稳定性的提高。

借助超声辐照和磁化作用等外在条件也可提高水煤浆的稳定性。超声辐照对水煤浆的影响表现在以下几个方面:

(1) 超声辐照具有很强的分散作用,使煤浆中的煤粒团聚状态由大颗粒簇向小颗粒簇转变。

(2) 超声辐照的空化作用能破碎煤浆中的煤颗粒,使煤颗粒由大颗粒向小颗粒转变。

(3) 超声辐照对煤颗粒有扩孔作用,使其真密度降低。

实践证明通过超声辐照之后,浆体的流变性、静态稳定性明显改善,表观黏度增加,并且使煤浆中 $100\mu\text{m}$ 以下的细粒级的颗粒比例增加。添加了阴离子型添加剂的水煤浆通过超声辐照后,其静态稳定性改善比添加了非阴离子型添加剂的水煤浆更加明显。经过弱磁场处理过的煤和水,水煤浆的性能有一定的改善;提高磁场的强度,并使磁场短时间作用于水煤浆,会使水煤浆的表观黏度增加,流动性变好,析水率降低,稳定性提高。

二、测定原理

(1) 动态稳定性检测。将一定量的均匀水煤浆置于容器中,在规定条件下振荡一定时间后,将容器倒置 8min,称量容器中残留物质的质量,以水煤浆残留物质的质量占水煤浆试样质量分数来表示水煤浆动态稳定性。

(2) 静态稳定性检测。将一定量的均匀水煤浆置于容器中,静置 7 天,将容器倒置 8min,称量容器中残留物质的质量,以水煤浆残留物质的质量占水煤浆试样质量分数来表示水煤浆静态稳定性。

三、水煤浆稳定性测定

1. 测定所需的设备

(1) 往复式振荡机。振幅为 $40\text{mm} \pm 2\text{mm}$ ，频率为 $240 \text{ 次/min} \pm 20 \text{ 次/min}$ ，带有计时器能连续振荡 6h。

(2) 试样瓶与接收瓶。用于动态稳定性测定的试样瓶与接收瓶采用容积为 180mL、高约 14cm 的小口圆形高压聚乙烯塑料瓶，内表面光滑；用于静态稳定性测定的试样瓶与接收瓶采用容积为 500mL、高约 11cm 的大口圆形高压聚乙烯塑料瓶，内表面光滑。

(3) 称量器具。工业天平，最大称量为 1000g，感量为 0.1g。

2. 测定步骤

(1) 动态稳定性测定。称量出干净清洁的小口圆形试样瓶质量，将已搅拌均匀的水煤浆倒入试样瓶中至瓶口 4cm 处，准确称量试验瓶总质量，计算出水煤浆的总质量 m_S 。将瓶盖拧紧，将试样瓶放到振荡机顶盘上固定好，启动振荡机并连续振荡 6h。连续振荡 6h 后关闭振荡机，取下试样瓶打开盖子，将水煤浆倒入干净清洁并已称量的小口圆形接收瓶中，30s 后垂直倒置，瓶口相对，垂直倒置 8min 后停止倾倒，盖上试样瓶和接收瓶的盖子，称量接收瓶的总质量，计算出接收瓶中的水煤浆的质量 m'_A 。称量试样瓶的总质量，计算出试样瓶中残留的水煤浆质量 m_A ，要求接收瓶中的水煤浆的质量与试样瓶中残留的水煤浆质量之和与水煤浆的总质量 m_S 相差不能超过原质量的 1%，否则试验失败。结果计算式为

$$SB_{\text{dyn}} = \frac{m_A}{m_S} \times 100 \quad (32-1)$$

式中 SB_{dyn} ——水煤浆的动态稳定性，%；

m_A ——水煤浆振荡后非流动性的残留物的质量，g；

m_S ——水煤浆的总质量，g。

(2) 静态稳定性测定。称量出干净清洁的大口圆形试样瓶质量，将已搅拌均匀的水煤浆倒入试样瓶中至瓶口 3cm 处，准确称量试验瓶总质量，计算出水煤浆的总质量 m_S 。将瓶盖拧紧静置 7 天。静置 7 天后，将水煤浆倒入干净清洁并已称量的大口圆形接收瓶中，30s 后垂直倒置，瓶口相对，垂直倒置 8min 后停止倾倒，盖上试样瓶和接收瓶的盖子，称量接收瓶的总质量，计算出接收瓶中的水煤浆的质量 m'_B 。称量试样瓶的总质量，计算出试样瓶中残留的水煤浆质量 m_B ，要求接收瓶中的水煤浆的质量与试样瓶中残留的水煤浆质量之和与水煤浆的总质量 m_S 相差不能超过原质量的 1%，否则试验失败。结果计算式为

$$SB_{\text{sta}} = \frac{m_B}{m_S} \times 100 \quad (32-2)$$

式中 SB_{sta} ——水煤浆的静态稳定性，%；

m_B ——水煤浆静置 7 天后非流动性的残留物的质量，g；

m_S ——水煤浆的总质量，g。

第二节 水煤浆 pH 值的测定

一、水煤浆 pH 值测定的意义

水煤浆 pH 值的测定实际上是水煤浆的酸碱性测定,水煤浆的酸碱性不仅对生产、运输、存储的设备具腐蚀作用,同时还影响到水煤浆的静态稳定性。因此,水煤浆的 pH 值测定不仅对水煤浆的生产、存储、运输以及燃烧使用过程的设备的防腐技术有指导意义,而且为水煤浆的静态稳定性的研究提供参考依据。

水煤浆所用的分散剂一般为阴离子型的表面活性剂,分散剂的疏水基吸附在煤颗粒的表面,而亲水基朝向水中呈定向排列,通过水化膜将煤颗粒分隔。由于这种吸附改变了煤颗粒表面的 ξ 电位,因而使高浓度的水煤浆中的煤颗粒得以均匀分散,煤浆具有良好的流动性,并在一定程度上减缓了煤颗粒的沉降速度。随着存放时间延长,煤结构中含氧活性基团逐渐水化、离解或小分子溶出,造成原来的吸附状态发生改变,沉降速度增大,形成硬沉淀,提高水煤浆的 pH 值可以减缓煤结构中含氧活性基团逐渐水化、离解或小分子溶出,因而使水煤浆的静态稳定性提高。

二、水煤浆 pH 值的测定方法

水煤浆 pH 值的测定方法可以采用比色法和电位法。比色法是使试样与显色剂发生化学反应后,把显示的颜色与标准色阶进行对比来确定样品 pH 值的方法,它是一种粗略的 pH 值测定方法,常见的是 pH 试纸法。电位法是通过一个固定电位参比电极与测量电极组成一个原电池,原电池的电动势的大小取决于被测量样品的酸碱度, $E_{\text{测}} = E_{\text{参}} + E_{\text{测}}$ 。测量电极是由能导电、能渗透 H^+ 的特殊玻璃制成的,具有测量精度高、抗干扰性好等特点。当玻璃探头和 H^+ 接触时,就产生电位, pH 值不同,对应产生的电位差也不一样。原电池的电动势由一个电流计来测量,由于原电池的电动势很微小,因此必须通过一极大的电阻 ($1 \sim 100 \text{M}\Omega$) 的测量电路才能测量微小的电压。为了便于观测,电流计的表盘直接刻 pH 值,参比电极采用饱和甘汞电极、银-氧化银电极等。pH 计在使用前必须通过标准溶液来校正,用于校正 pH 计的标准溶液有中性磷酸盐溶液 (pH 值为 7 左右)、苯二甲酸氢钾溶液 (pH 值为 4 左右)、硼酸盐溶液 (pH 值为 9~9.5)。

测试样品的温度会对 pH 值产生影响,不同温度下 pH 值测量值不同。通过研究发现校准与测量同温与校准与测量不同温所测出的 pH 值存在明显的差异,因此要求校准与测量必须在同一温度上,以上三种标准溶液在不同温度下 pH 值标准值见表 32-1。

表 32-1 各标准溶液在不同温度下的 pH 值

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	中性磷酸盐标准溶液	苯二甲酸氢钾标准溶液	硼酸盐标准溶液
0	6.98	4.00	9.46
5	6.95	4.00	9.40
10	6.92	4.00	9.33
15	6.90	4.00	9.27

续表

温度 (°C)	中性磷酸盐标准溶液	苯二甲酸氢钾标准溶液	硼酸盐标准溶液
20	6.88	4.00	9.22
25	6.86	4.01	9.18
30	6.85	4.01	9.14
35	6.84	4.02	9.10
40	6.84	4.04	9.04

如表 32-1 所示,随着温度的升高,中性磷酸盐标准溶液与硼酸盐标准溶液的 pH 值降低,而苯二甲酸氢钾标准溶液的 pH 值反而升高。

三、测定步骤

1. 标准溶液的配制

(1) 中性磷酸盐标准溶液。将磷酸二氢钾及磷酸氢二钠置于温度为 $120^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥 2h,称取干燥后的磷酸二氢钾 3.40g 及磷酸氢二钠 3.55g 溶解于无 CO_2 的蒸馏水中,转移到容量瓶中,稀释到 1000mL,盖好瓶盖防止空气中 CO_2 进入。用于溶解化学试剂的蒸馏水可以煮沸的方法来驱走 CO_2 。

(2) 苯二甲酸氢钾标准溶液。苯二甲酸氢钾预先在温度为 110°C 的干燥箱中干燥 1h,称取干燥后的苯二甲酸氢钾 10.21g 溶解于无 CO_2 的蒸馏水中,稀释到 1000mL,盖好容量瓶盖防止空气中 CO_2 进入。

(3) 硼酸盐标准溶液。称取四硼酸钠 3.81g 溶解于无 CO_2 的蒸馏水中,稀释到 1000mL,盖好容量瓶盖防止空气中的 CO_2 进入。

2. pH 计校正

选择两种接近或涵盖水煤浆 pH 值的标准溶液对 pH 计进行校正。先用温度计测量标准溶液的温度,再将 pH 计检测部分浸入一种标准溶液中,确定指示的 pH 值与该温度下的标准溶液的 pH 值一致;接着将用蒸馏水洗涤过的 pH 计检测部分浸入另一种标准溶液中,指示的 pH 值也与另一种标准溶液的 pH 值一致,则该 pH 计可用水煤浆 pH 测定。如果指示的 pH 值与标准溶液的 pH 值不一致,则需要对 pH 计进行校正。一般采用两点校正法,也就是选用两标准溶液进行校正,若待测的样品为酸性,则选用 pH 值为 4 和 7 的标准溶液,若待测的样品为碱性,则选用 pH 值为 9 和 7 的标准溶液。校正时,先将 pH 计的检测部分浸入 pH 值为 7 的标准溶液,调节零点与定位旋钮,使 pH 显示值为 7;用同样方法,将 pH 计洗净后,浸入另一种标准溶液中,调节零点与定位旋钮,使 pH 显示值与另一种标准溶液 pH 值一致。校正后,零点与定位旋钮不应再动。

3. 样品 pH 值测定

将搅拌均匀的水煤浆倒入塑料杯或 50mL 的玻璃杯,将洗净的 pH 计检测部分浸入烧杯中,稍作振荡后进行 pH 值测定。所测水煤浆溶液的温度应与标准缓冲液的温度相同。因此,使用前必须调节温度调节器或斜率调节旋钮。先进的 pH 计在线路中安插有温度补偿系统,仪器经初次校正后,能自动调整温度变化。测量时,先用蒸馏水冲洗两电极,用



滤纸轻轻吸干电极上残余的溶液，或用待测液洗电极。然后将电极浸入盛有待测溶液的烧杯中，轻轻摇动烧杯使溶液均匀，按下读数开关，指针所指的数值即为待测溶液的 pH 值。重复几次，直到数值不变（数字式 pH 计在约 10s 内数值变化少于 0.01pH 值时），表明已达到稳定读数。测量完毕后关闭电源，冲洗电极，玻璃电极要浸泡在蒸馏水中。

第三十三章 水煤浆的粒度分析

第一节 筛分试验

一、湿法筛分的定义

水煤浆的筛分试验是确定用于制备水煤浆的煤样粒度分布的一种方法。水煤浆的筛分试验采用的是湿法筛分,湿法筛分是将试验筛的底部放入水盆的清水中轻轻摇动,使筛网上小于筛孔尺寸的样品透过筛网,必要时,可用缓慢的水流来冲洗筛网上的样品来促进试样透过筛网的筛分方法。湿法筛分更有利于筛网上小于筛孔尺寸的样品透过筛网,使测定结果更加可靠。

二、测定方法

将一定量的样品分别放入筛孔尺寸为 0.3mm 和 0.075mm 的筛子中,先用湿法筛分法进行筛分,结束后放入烘箱中烘干,烘干后再放入振筛机中筛分,最后计算水煤浆中大于或小于某一筛孔尺寸的物料含量。

三、水煤浆样品的筛分试验

1. 筛孔尺寸为 0.3mm 的筛分试验

选用筛孔尺寸为 0.3mm 的筛子,用轻敲或刷子刷的方式将筛子上以前试验留下来的样品清理干净。称取 1000.0~1200.0g 样品,质量记录为 m_0 ,分批将样品倒入试验筛中进行湿法筛分。试验所用的水温度不要超过 30℃,一直筛分到筛下可以清晰看到少量与筛孔尺寸大小相似的煤颗粒为止,将所有的筛下水倒掉。在整个筛分过程中,注意不要让水煤浆样品从试验筛框的上部流出。将试验筛放在搪瓷托盘中,放入预先加热到 105~110℃ 的干燥箱中干燥 1h,趁热称量,然后每隔 10min 进行一次检查性干燥,直到质量变化不超过 0.1g 或者质量有所增加为止。后一情况按质量增加前的质量作为计算依据。干燥后的水煤浆放入振筛机中振筛,将干燥样品中小于筛孔尺寸的煤颗粒继续筛分下来,振筛时应将盖子、接收盘和试验筛套好再放入振筛机中,先振筛 5min,如果接收盘中筛下物称量的质量小于 0.1g,则筛分结束,否则继续振筛,每次 2min,直到接收盘中的筛下物称量的质量小于 0.1g 为止。筛分结束,用轻敲或刷子刷的方式收集筛上物,并将嵌入筛孔的煤颗粒作为筛上物收集,将网筛置于光滑的纸板或托盘上,将煤颗粒扫落在表面并收集,称量所有筛上物,筛上物质量记为 m_1 。

2. 筛孔尺寸为 0.075mm 的筛分试验

选用筛孔尺寸为 0.075mm 的筛子,用轻敲或刷子刷的方式将筛子上的以前试验留下来的样品清理干净。称取 100.0~120.0g 样品,质量记录为 m'_0 ,分批样品倒入试验筛中用湿法筛分。试验所用的水温度不要超过 30℃,一直筛分到筛下可以清晰看到少量与筛孔尺寸大小相似的煤颗粒为止,将所有的筛下水倒出。在整个筛分过程中,注意不要让水

煤浆样品从试验筛框的上部流出。试验筛放在搪瓷托盘中,放入预先加热到 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥 1h,趁热称量,然后每隔 10min 进行一次检查性干燥,直到质量变化不超过 0.1g 或者质量有所增加为止,后一情况按质量增加前的质量为计算依据。干燥后的水煤浆放入振筛机中振筛,将干燥样品中小于筛孔尺寸的煤颗粒继续筛分下来,振筛时应将盖子、接收盘和试验筛连套再放入振筛机中,先振筛 10min,如果接收盘中的筛下物称量的质量小于 0.2g,则筛分结束,否则继续振筛,每次 5min,直到接收盘中的筛下物称量的质量小于 0.2g 为止。筛分结束,用轻敲或刷子刷的方式收集筛上物,并将嵌入筛孔的煤颗粒作为筛上物收集,将网筛置于光滑的纸板或托盘上,将煤颗粒扫落在表面并收集。如果整个干筛时间不超过 40min,并且筛上物的质量小于 10g,可直接在天平上直接称量,筛上物质量记为 m'_1 。否则,必须将筛上物继续在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中继续干燥 0.5h,在干燥塔中冷却至室温后称量,以干燥后的筛上物质量记为 m'_1 。

3. 结果计算及精确度要求

(1) $+0.3\text{mm}$ 煤颗粒占水煤浆质量分数的计算式为

$$P_{\text{cwm},+0.3\text{mm}} = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (33-1)$$

式中 $P_{\text{cwm},+0.3\text{mm}}$ —— $+0.3\text{mm}$ 的物料占水煤浆的质量分数, %;

m_0 —— 水煤浆样品的试样质量, g;

m_1 —— 水煤浆样品中 $+0.3\text{mm}$ 的物料质量, g。

(2) $+0.3\text{mm}$ 煤颗粒占水煤浆中干燥的浓度计算式为

$$P_{\text{d},+0.3\text{mm}} = \frac{P_{\text{cwm},+0.3\text{mm}}}{C} \times 100 \quad (33-2)$$

式中 $P_{\text{d},+0.3\text{mm}}$ —— $+0.3\text{mm}$ 的物料占水煤浆干燥的质量分数, %;

$P_{\text{cwm},+0.3\text{mm}}$ —— $+0.3\text{mm}$ 的物料占水煤浆的质量分数, %;

C —— 水煤浆的浓度, %。

(3) $+0.075\text{mm}$ 煤颗粒占水煤浆质量分数的计算式为

$$P_{\text{cwm},+0.075\text{mm}} = \frac{m'_1}{m'_0} \times 100 \quad (33-3)$$

式中 $P_{\text{cwm},+0.075\text{mm}}$ —— $+0.075\text{mm}$ 的物料占水煤浆的质量分数, %;

m'_0 —— 水煤浆样品的试样量, g;

m'_1 —— 水煤浆样品中 $+0.075\text{mm}$ 的物料质量, g。

(4) -0.075mm 煤颗粒占水煤浆干燥的质量分数计算式为

$$P_{\text{d},-0.075\text{mm}} = \frac{100 - P_{\text{cwm},+0.075\text{mm}}}{C} \times 100 \quad (33-4)$$

式中 $P_{\text{d},-0.075\text{mm}}$ —— -0.075mm 的物料占水煤浆干燥的质量分数, %;

$P_{\text{cwm},+0.075\text{mm}}$ —— $+0.075\text{mm}$ 的物料占水煤浆的质量分数, %;

C —— 水煤浆的浓度, %。

第二节 激光粒度仪

以上是采用常规的筛分方法来测定水煤浆中煤颗粒的粒度，测定操作繁琐，基本以人工操作为主，下面介绍激光粒度仪快速测定水煤浆中煤颗粒的粒度。

一、激光粒度仪的测定原理

激光粒度仪是根据物体颗粒使激光产生散射这一物理现象来测试粒度分布的，由于激光具有很好的单色性和极强的方向性，在没有障碍的无限空间中激光能够照射到无穷远的地方，并且不发生散射现象。但当光束遇到颗粒的阻挡时，一部分激光就会发生散射现象，散射的激光传播方向与主光束的传播方向形成一个夹角 θ 。 θ 角的大小与颗粒的大小有关，颗粒越大。产生的 θ 角越小，颗粒越小，产生的 θ 角越大。也就是说小 θ 角是由大颗粒产生的，而大 θ 角是由小颗粒产生的，如图 33-1 所示。同时散射光的强度与颗粒的数量有关，强度越高数量越多，存在一定的数学关系。这样通过测量不同角度的散射光的强度就可以得到样品的粒度分布。

为了测量不同角度上的散射光的光强，需要运用光学手段对散射光进行处理。在光束中的适当的位置放置一个富氏透镜，在该富氏透镜的后焦平面上放置一组多元光电探测器，不同角度的散射光通过富氏透镜照射到多元光电探测器上时，光信号将被转换成电信号并传输到电脑中。通过专用软件对这些信号进行处理，就能够准确地得到粒度分布，原理见图 33-2。

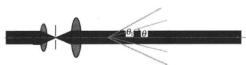


图 33-1 不同粒径的颗粒产生不同角度的散射光



图 33-2 激光粒度仪原理示意图

二、水煤浆激光粒度仪需要解决的几个问题

水煤浆作为煤基流质燃料，具有浓度高、煤颗粒粒度范围宽、粒度小等特点，因此水煤浆激光粒度仪需要解决以下的几个问题。

(1) 浓度大的问题。在水煤浆中，煤所占的比例为 65%~70%，水的比例为 30%~35%，另外还有少量的添加剂。由于煤所占的比例较大，又是黏稠状态，而普通的激光粒度仪又要求在低浓度（小于 0.5%）状态下进行粒度测试，因此要求激光粒度仪的循环系统具有较大的容积和方便的进水和排放功能，才能保证将测试样品的浓度控制在合理的范围内，使测试得以顺利进行。因此，水煤浆激光粒度仪需要大容量、大流量的循环分散系统。循环分散系统是激光粒度仪系统中的一个重要的装置，它包括蠕动循环泵、超声波分散器、搅拌器、测试窗组件、水池与排放装置等。蠕动循环泵是一种通过对弹性极好的硅橡胶管的交替快速挤压、恢复来使样品流动的。由于循环过程中外力不直接与颗粒接触，所以不会对颗粒造成任何影响。它的流量达到 2000mL/min，最大的水煤浆颗粒也不会沉淀在管路中。超声波分散器直接固定在容积为 800mL 的水池底部，配以功率为 50W、频

率为 40kHz 的驱动电路, 仅 3min 就会使水煤浆颗粒处于良好的分散状态。由直流电动机和特制的叶片组成的搅拌器, 将使水池中的样品时时刻刻处于均匀悬浮状态, 保证输送到仪器中的样品均匀一致。测试窗是由石英玻璃制成的, 具有良好的光学特性, 耐摩擦和腐蚀, 拆卸和安装极为方便。排放装置是由特殊设计的控制阀和相应的管路组成的, 操作方便、安全可靠、绝不漏水。

(2) 粒度分布宽。目前水煤浆的平均粒度一般在 $50\mu\text{m}$ 左右, 最小粒径为 $1\mu\text{m}$, 最大粒径达到 $600\mu\text{m}$ 。也就是说, 水煤浆的粒度范围在 $1\sim 600\mu\text{m}$ 。在这样一个很宽的粒度范围内, 要得到准确的粒度分布结果, 首先要求激光粒度仪的量程要大于水煤浆的粒度范围, 其次光电探测器要具有很高的灵敏度和稳定性。只有这样才能保证粒度测试的重复性和准确性。因此, 水煤浆激光粒度仪必须拓宽仪器的测试范围。常见的激光粒度仪的测试范围一般在 $300\mu\text{m}$ 以下, 随着粉体超细化趋势的增长, 激光粒度仪的测试范围也在向超细方向发展。而水煤浆激光粒度仪在测试范围上的主要矛盾则恰恰相反, 就是要保证对粗端颗粒进行有效测量, 测试上限必须大于 $700\mu\text{m}$ 。水煤浆激光粒度仪配备大口径长焦距的富氏透镜和回折式光学系统, 使测试范围达到 $0.68\sim 951\mu\text{m}$, 在此范围内的散射信号都能够被有效接收, 这样的粒度范围完全满足水煤浆的粒度测试需要。

(3) 颗粒对光的吸收特性强。水煤浆的颗粒是黑色的, 颗粒形状也很复杂, 对激光具有很强的吸收特性, 而作为有效信号的散射光则相对较弱, 因此需要配备大功率、高亮度的激光器, 以增加有效信号, 提高信噪比。水煤浆激光粒度仪具有大功率的激光器与高灵敏度的光电探测器阵列。由于水煤浆颗粒对光的吸收特性强, 散射信号弱, 要使散射信号达到一定的强度并有效接收, 必须提高入射光的强度, 提高光电探测器的灵敏度。为此选用了大功率半导体激光器, 该激光器的功率是一般激光粒度仪所用激光器的 5 倍。

同时研制成功了具有 76 个光电探测器的高灵敏度的光电探测器阵列。该器件采用大规模集成电路的制造工艺, 在同一个硅片上通过多次光刻而成, 这样不仅保证了光电探测器的灵敏度, 而且在线性范围内每个光电探测器的线性度完全一致。不仅如此, 由于采用多达 76 个光电接收器阵列, 使仪器的分辨率大大提高。

(4) 需要精密自动调整系统和长寿命的激光器。激光粒度仪是一种精密的光学仪器。由于水煤浆在生产和使用过程中是连续进行的, 粒度测试作为质量控制手段也需要随生产过程一道连续进行, 因此必须提高仪器的自动化程度和使用率, 减少人工维护和调整时间, 降低仪器的故障率。水煤浆激光粒度仪具有精密三维自动对焦系统和长寿命的激光器, 光电探测器的中心点直径只有 $150\mu\text{m}$, 光电探测器就分布在该中心点外不同半径的同心圆上。因此对焦系统稍有偏移, 极强的汇聚光束就将照射在靠近圆心的光电探测器上, 光电探测器将处于饱和状态, 无法接收有效的散射信号。在此状态下进行测试, 将产生错误的测试结果。为此水煤浆激光粒度仪具备精密三维自动对焦系统, 该系统包括步进电动机、执行机构、控制软件等。步进电动机的控制精度小于 $10\mu\text{m}$, 可以在电脑控制下随时矫正焦点的偏差, 使系统始终处于最佳状态。

激光器是激光粒度仪的关键部件。该器件的质量、性能、寿命对整个系统有着至关重要的影响。水煤浆激光粒度仪所采用的激光器为半导体激光器, 它的寿命是一般氦-氖激光器的 4

倍,并且不需要预热,功耗低,可连续长时间工作,因此大大降低了仪器的故障率。

(5) 具备良好的软件系统。激光粒度仪的关键在于如何将散射信号还原成粒度信息。这个还原过程就是软件的运行过程。水煤浆激光粒度仪的软件全程采用米氏散射理论,充分考虑颗粒的吸收特性,仪器背景、样品浓度等因素,得到的分析数据具有很好的真实性。此外,通过该软件可以实时监测测量过程,可直接观察测量过程中样品浓度、粒度、分散状态的变化情况。

三、测定步骤简介

通过国内科研机构的不断努力,水煤浆激光粒度仪已由单纯靠进口变为国产化,下面以由国家水煤浆工程技术中心与丹东百特仪器有限公司共同研制的 BT-2002 型水煤浆激光粒度仪为例说明水煤浆中煤的粒度测定步骤。测定分以下几个步骤完成。

(1) 水煤浆浆料的缩分。用 100~500mL 的烧杯,从生产线上取适量的样品。如果浆料太黏稠可加适量的水稀释一下,然后用玻璃棒或小勺充分搅拌均匀,从中部取出大约 1g 到循环泵的试样池中准备测试。

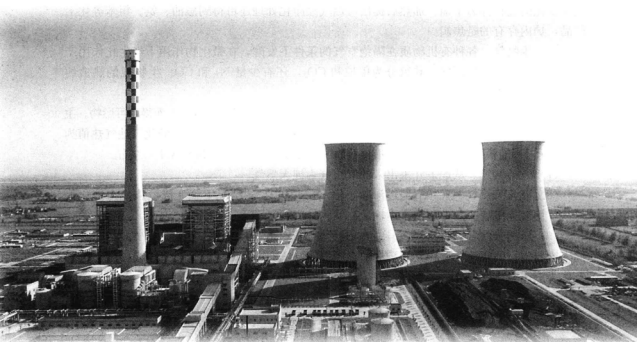
(2) 水煤浆干样的缩分方法。水煤浆干样与普通煤样的缩分方法一样,可以采用勺取法(不少于四点)、堆锥四分法、分样器法(如二分器)。勺取法与九点法相似,在每次缩分前,样品需混合三次以上达到均匀再缩分,一直缩分到所需质量。

(3) 测试样品的配制。样品在测试前需配制成适当浓度的悬浮液,配制方法是将带有分散剂的清洁水约 500mL 加到循环泵试样池中,然后加入适量待测样品(约 1g)并打开搅拌器和超声波分散器对样品进行搅拌分散约 3min。配制悬浮液的关键是要掌握好样品的浓度。由于水煤浆的粗细程度、密度、光学特性等都有所不同,所以对不同样品来说悬浮液的浓度也各不相同。一般说来,样品越细,用量越少,样品越粗,用量就越多。悬浮液的浓度最终要满足浓度测量时光能分布的要求,一般要求浓度测量是光能分布最大值为 20~60,特殊情况应根据实验确定合适的浓度值。悬浮液的浓度太大或太小对测试都是不利的。浓度过大,颗粒间的相互作用加剧,从而影响正常的颗粒状态;浓度过小,样品代表性差。这些都将对测试结果产生不利影响。用于水煤浆粒度测试的介质一般用较干净的自来水就可以了,如果自来水所含的杂质较多,则应经过沉淀或过滤等净化处理后再用。检查自来水是否可以直接用来做介质的方法一是用肉眼观察,看有无明显的悬浮物;二是进行背景测量,看背景框中的右端是否有连续的信号出现。如果上述两点是肯定的,那么所用的水就应该进行净化处理了。分散剂是指加入到介质中的少量的能使介质表面张力显著降低,从而使颗粒表面得到良好润湿作用的物质。水煤浆常用的分散剂有六偏磷酸钠、焦磷酸钠等。分散剂的作用有两方面,一方面可以加快“团粒”的分解,使颗粒处于单个颗粒状态;另一方面可延长单个颗粒重新团聚成“团粒”的时间。在测量过程中应根据样品的不同,选用相应的分散剂。分散剂的用量不宜太多,一般为介质质量的 0.2%~0.5%,使用时将分散剂按上述比例加到介质中,待分散剂充分溶解后即可使用。

(4) 测试。调整好样品的浓度就可以进行测试了。测试时可以设定多次测试模式,测试结束后可以打印、保存测试结果。

第五篇

燃气的计量与质量检验技术



第三十四章 燃 气 的 特 性

燃气是由多种气体所组成的混合气体,主要由低级烃(甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁烯), H_2 和 CO 等可燃组分,以及 NH_3 、硫化物、水蒸气、焦油、萘和灰尘等杂质组成。对于人工加工而成的燃气,由于生产燃气所用的原料及生产工艺不同,各种燃气的组成也不相同。

第一节 燃 气 的 分 类

燃气既有天然形成的,也有通过人工加工而成的。天然形成的燃气包括天然气、煤层气、矿井瓦斯等,人工制气包括油制气、气化煤气等,具体分类如下:

(1) 城市燃气。是由多种气体组成的混合气体。由于生产燃气所用的原料及生产工艺不同,各种燃气的组成也不相同。它主要由低级烃(甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁烯), H_2 和 CO 等可燃组分,以及 NH_3 、硫化物、水蒸气、焦油、萘和灰尘等杂质组成。

(2) 油制气。可分为重油制气和轻油制气两种。将原料重油或石脑油,放入工业炉内经压力、温度及催化剂的作用,重油即裂解生成可燃气体,副产品有粗苯和碱渣等。

(3) 气化煤气。将其原料煤或焦炭放入工业炉(发生炉、水煤气炉等)里燃烧,并通入空气、水蒸气,使其生成以 CO 和 H_2 为主的可燃气体。

(4) 干馏煤气。把煤放在工业炉(焦炉和武德炉等)里隔绝空气加热,使煤发生物理化学变化的过程称为干馏。加热后提出可燃气经净化处理还可得到焦油、氨、粗苯等化工产品,炉内存有的是焦炭。

(5) 生物气。各种有机物质在隔绝空气的条件下发酵,在微生物作用下经生化作用产生的可燃气体,亦称沼气。其组分为甲烷和 CO_2 ,还有少量 N_2 和 CO 。生物气的热值约为 $22MJ/m^3$ (标准状况下)。

(6) 液化石油气。以凝析气田气、石油伴生气或炼厂气为原料,经加工而得的可燃物。主要组分为丙烷、丙烯、丁烷和丁烯,此外尚有少量戊烷及其他杂质。气态液化石油气热值为 $93MJ/m^3$ (标准状况下)左右,液态液化石油气热值为 $46MJ/m^3$ (标准状况下)左右。

(7) 纯天然气。从地下开采出来的气田气为纯天然气。

(8) 液化天然气。天然气经过深冷液化,在 $-160^\circ C$ 的情况下就变成液体成为液化天然气,用液化甲烷船及专用汽车运输。

(9) 压缩天然气。将天然气压缩增压至 $200kg/cm^2$ 时,天然气体积缩小 200 倍,并储入容器中,便于汽车运输,经济运输半径以 $150\sim 200km$ 为宜。压缩天然气可用于民用及作为汽车清洁燃料。



- (10) 凝析气田气。含石油轻质馏分的气体。为方便运输,天然气经过加工还可形成。
- (11) 煤层气。从井下煤层抽出的矿井气。
- (12) 矿井瓦斯。开采煤炭时采集的矿井气。
- (13) 石油伴生气。伴随石油一并开采出来的气体称为石油伴生气。

第二节 燃气的特性指标

一、燃气的特性指标

1. 密度

密度指单位体积所含有的质量。天然气比空气轻,它的密度一般是空气的 0.55~0.85 倍,相反,液化石油气的气体比空气重,它的密度一般是空气的 1.5~2.0 倍,液化石油气的气态密度为 $2.0\sim 2.5\text{kg/m}^3$ (标准状况下)。

2. 比重

燃气的比重指单位体积的燃气所具有的密度,同相同状态下空气密度的比值,也叫相对密度或相对比重。

3. 热值

单位体积燃气完全燃烧所放出的热量称为该燃气的热值。热值分为高热值和低热值。

高热值是指单位燃气完全燃烧后,其烟气被冷却到初始温度,其中的水蒸气以凝结水的状态排出时,所放出的全部热量。

低热值是指单位燃气完全燃烧后,其烟气被冷却到初始温度,其中的水蒸气以蒸汽的状态排出时,所放出的全部热量。

一般焦炉煤气的低热值大约为 $16\,000\sim 17\,000\text{kJ/m}^3$,天然气为 $36\,000\sim 46\,000\text{kJ/m}^3$,液化石油气为 $88\,000\sim 12\,000\text{kJ/m}^3$ 。

4. 理论空气量

指单位燃气按燃烧反应方程式完全燃烧所需要的最小空气量。液化石油气燃烧所需空气量是天然气的 3 倍,是人工燃气的 6 倍。

5. 膨胀与压缩

液态液化石油气的体积因温度升高而膨胀。在装满液化石油气的密闭容器中,随温度的升高,其体积迅速膨胀使压力很快升高到将容器爆破。如将水的体积膨胀系数设为 1,液态液化石油气的体积膨胀系数大约是水的 16 倍。

6. 饱和蒸气压

液态烃的饱和蒸气压,简称蒸气压,就是在一定温度下密闭容器中的液体及其蒸气压处于动态平衡时蒸气所具有的绝对压力。

7. 着火温度

燃料能连续燃烧的最低温度称为着火温度。在常压(大气压)下,液化石油气的着火温度为 $365\sim 460^\circ\text{C}$,天然气的着火温度为 $270\sim 540^\circ\text{C}$,煤气着火温度为 $270\sim 605^\circ\text{C}$ 。煤气的着火温度比其他燃料要低得多,所以又叫易燃气体。

8. 爆炸极限

可燃气体和空气的混合物遇明火而引起爆炸时的可燃气体浓度范围称为爆炸极限。在这种混合物中当可燃气体的含量减少到不能形成爆炸混合物时的含量，称为可燃气体的爆炸下限；而当可燃气体的含量一直增加到不能形成爆炸混合物时的含量，称为爆炸上限。

二、商品燃气的检测特性指标

商品燃气的检测特性指标包括高位发热量、总硫含量（以硫计）、 H_2S 含量、各种烃类组分分析和水分含量等常规分析指标。各项指标的规定值和试验方法见表 34-1。

表 34-1 商品燃气各项指标的规定值和试验方法

项 目	技 术 指 标			试 验 方 法
	一类	二类	三类	
高位发热量 (MJ/m^3)	>31.4			发热量: GB/T 11062 组 成: GB/T 13610
总硫 (以硫计, mg/m^3)	≤ 100	≤ 200	≤ 460	GB/T 11061
H_2S (mg/m^3)	≤ 6	≤ 20	≤ 460	GB/T 11060.1
CO_2 (y, %)	≤ 3.0		—	GB/T 13610
水分含量	在天然气交接点的压力和温度条件下, 天然气的水露点应比最低环境温度低 5°C			GB/T 17283

第三十五章 燃气的计量方法

燃气计量通常是对管道中燃气通过量的测定和记录。计量燃气的装置称为燃气表或燃气流量计，用以计量通过管道的燃气的体积或质量。有些流量计只测定单位时间燃气通过量，须经过换算机构才显示累计量。由于气体计量易受温度和压力的影响，计量装置上可附设温度和压力补偿装置。最早的燃气计量装置是一种有体积刻度、能升降的储气罐。1816年，英格兰人S. 克莱格发明了第一台湿式燃气表，改变了以用气时间或燃烧器公称耗气量计费的方法。接着，一种内装薄膜的干式燃气表设计成功，为现代膜式燃气表奠定了基础。其后又有毕托管流量计、翼轮流量计、文丘里管流量计、热容流量计、孔板流量计和罗茨表等问世。

我国天然气计量通常以体积表示，法定单位是立方米。我国规定天然气流量测量的标准状态是绝对压力为0.101325MPa，温度为23.15℃。燃气计量装置按计量原理，可分为直接计量和间接计量两种。直接计量式燃气表的内部设有若干个计量室，按计量室的容积直接对通过的燃气体积进行计量和累计。直接计量式燃气表有干式和湿式两种。膜式表和罗茨表属于干式，在中小流量计量中普遍使用。间接计量式燃气表没有计量室，它利用燃气流的某一物理特性转换为流量，再引入时间因素求得累计值。比如利用气流压差的孔板流量计，利用气流速度的涡轮流量计，利用气流受阻形成涡流的涡流流量计等，这些流量计多用于大流量计量。根据管道中的燃气压力，燃气计量装置可以分别承受低压、中压或高压。直接式计量装置的开发工作主要在于提高计量性能和缩小计量装置本身的体积，远距离和自动化读表技术也在逐渐发展。正在发展中的间接式计量装置有超声波流量计和激光流量计等。目前，孔板流量计是应用比较广泛的一种计量设备，以下对孔板流量计进行详细的介绍。

一、孔板流量计的测量原理

燃气流经节流装置时，气体流束在孔板处形成局部的收缩，气体的流速增加，而静压力下降，于是在孔板的前后存在静压力差，气体的流速越大，产生的静压力差就越大，因此可通过测量差压来衡量流经节流装置的气体流量的大小。质量流量与差压的关系，以及体积流量与质量流量之间的关系见式(35-1)和式(35-2)

$$q_m = \frac{C}{\sqrt{1-\beta^4}} \epsilon \frac{\pi}{4} d^2 \sqrt{2\Delta p \rho_1} \quad (35-1)$$

$$q_v = \frac{q_m}{\rho_1} \quad (35-2)$$

式中 q_m ——质量流量，kg/s；

q_v ——体积流量，kg/m³；

d ——孔板的开孔直径，mm；

β ——孔板的开孔直径与测量管直径之比；

ϵ ——可膨胀系数；

Δp ——差压，Pa；

ρ_1 ——燃气的密度， kg/m^3 ；

C ——流出系数，无量纲。

孔板流量计在节流装置的设计、流量计算方面必须满足表 35-1 和表 35-2 的要求。

表 35-1 孔径、管内径、直径比和雷诺数

法 兰 取 压	角 接 取 压
$d \geq 12.5 \text{ mm}$	
$50 \text{ mm} \leq D \leq 1000 \text{ mm}$	
$0.45 \leq \beta \leq 0.75$	
$Re_D \geq 1260\beta D$	$Re_D \geq 5000$, 用于 $0.20 \leq \beta \leq 0.45$
	$Re_D \geq 10\,000$, $\beta > 0.45$

表 35-2 孔板上游管道内壁相对粗糙度上限值表

β	≤ 0.30	0.32	0.36	0.38	0.40	0.45	0.50	0.60	0.65	0.70
$10^4 K/D$	25.0	18.1	12.9	10.0	8.3	7.1	5.6	4.9	4.2	4.0

二、孔板流量计的组成结构

孔板流量计的测量系统由节流装置（标准孔板）、压力变送器、差压变送器、铂热电阻、流量积算仪组成。

孔板节流装置是孔板流量计的一个最主要的组件，它由孔板、孔板夹持器和上、下游的直管段组成，孔板节流装置见图 35-1。标准孔板是由机械加工一块有圆孔的薄板，节流孔的圆柱面与其上游端面垂直，边缘尖锐，其厚度与直径相比较小；孔板夹持器是用于安置和定位孔板的带压组件；测量管是孔板上、下游的截面积、形状相同、轴线重合的一段直管；取压孔是指孔板夹持器沿半径方向加工的一个圆孔，其内边缘光滑无毛刺。

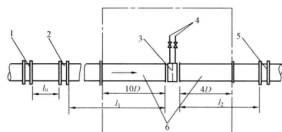


图 35-1 孔板节流装置的组成和安装示意图

1—上游侧第二阻流件；2—上游侧第一阻流件；3—孔板夹持器；4—差压讯号管路；5—下游侧第一阻流件；6—孔板前后测量管； l_0 —第二阻流件与第一阻流件之间的直管段； l_1 —孔板上游侧直管段； l_2 —孔板下游侧直管段

每个孔板夹持器至少上游和下游各有一个取压孔，如果孔板一侧存在多个取压孔，那么，几个取压孔的轴线不能处于一个轴向平面上，按照取压方式又分法兰取压孔板夹持器（见图 35-2）和角接取压孔板夹持器。角接取压孔板夹持器又分为环隙取压器件 [见图 35-3 (a)] 和单独钻孔取压器件 [见图 35-3 (b)]。

标准孔板的外形如图 35-4 所示，它是由耐磨、耐腐蚀的材料制造的，

其线膨胀系数是可知的，上、下游端面 A、B 应该是平整，并且是平行的。标准孔板的安装要求与测量管的轴线重合，在差压或其他压力作用下造成的变形或扭曲直线斜度不能超过 1%。

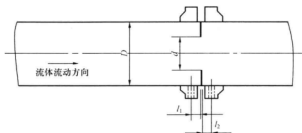


图 35-2 法兰取压孔板夹持器

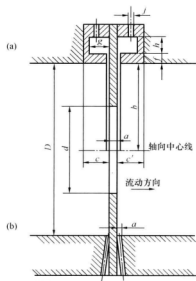


图 35-3 角接取压孔板夹持器

(a) 环隙取压器件；(b) 单独钻孔取压器件

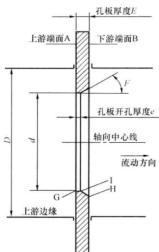


图 35-4 标准孔板外形图

压力变送器主要由测压元件传感器（也称作压力传感器）、测量电路和过程连接件三部分组成。它可将测压元件传感器感受到的气体物理压力参数转变成标准的电信号（如 DC4~20mA 等），以供给记录仪进行测量。当压力信号作用于传感器时，压力传感器将压力信号转换成电信号，经差分放大和输出放大器放大，最后经 V/A 电压电流转换成与被测介质（液体）的液位压力成线性对应关系的 4~20mA 标准电流输出信号。而差压变送器是测量压力差的传感器，用于测量孔板夹持器上下游取压孔的压力差。铂热电阻用于测量气体的温度，实现对气体体积的温度补偿。流量积算仪将气体流量按时间长短进行积算以确定某一段时间内的气体体积。

三、测量条件的要求

1. 节流装置的要求

节流装置的安装、使用应符合表 35-1 及表 35-2 的限值要求，所采用的材料必须是已知膨胀系数的材料，除一些随温度变化而引起的尺寸变化很小的材料外。同时，对节流装置进行定期检查，防止由于燃气中夹带的少量微尘或液体微粒在孔板上沉淀或积垢，造成流出系数波动或改变影响测量结果。

2. 气流的要求

通过节流装置的气流必须是亚音速的稳定气流或流速随时间的变化很小的气流，对于脉动气流无法准确测定。流经节流装置的气流是单相的牛顿流体，对于含有的固体或者液体微粒不超过 2% 的气体也可以认为是单相的牛顿流体。气体流经孔板前的流束必须与管道的轴线平行，不能出现旋转流，同时，上、下游的静压力的压差必须大于或等于 0.75。

四、燃气流量的计算

式 (35-1) 及式 (35-2) 给出了非标准状态的燃气流量的计算公式，在燃气的贸易中必须将流量换算为标准状态下的计量结果。国家标准规定的计量标准状态是大气压为 101.325MPa，标准温度为 20℃，通过换算后的燃气标准体积流量计算式为

$$Q_n = A_s C E d^2 F_G \epsilon F_Z F_T \sqrt{p_1 \Delta p} \quad (35-3)$$

式中 Q_n ——标准状态的燃气体积流量， m^3/s ；

C ——流出系数；

A_s ——秒计量系数，取 $3.179\ 4 \times 10^{-6}$ ；

E ——渐近速度系数；

d ——孔板的开孔直径，mm；

F_G ——相对密度系数；

ϵ ——可膨胀系数；

F_Z ——超压缩因子；

F_T ——流动温度系数；

p_1 ——孔板上游侧取压孔气流绝对压力，kPa；

Δp ——气流通经孔板时产生的差压，Pa。

式 (35-3) 中各个参数的定义和计算方法如下。

1. 流出系数 C

流出系数是实际流量值与理论流量之比，在一定的安装条件下，对于给定的节流装置，它只与雷诺数有关，对于不同的节流装置，只要其几何相似，并且在相同的雷诺数下， C 值是相同的， C 值计算式为

$$C = 0.595\ 9 + 0.032\ 1\beta^{2.1} - 0.184\ 0\beta^8 + 0.002\ 9\beta^{2.5} \left(\frac{10^6}{Re_D} \right)^{0.75} \\ + 0.090\ 0L_1\beta^4(1-\beta^4)^{-1} - 0.033\ 7L_2\beta^3 \quad (35-4)$$



式中 β ——孔板的开孔直径与测量管直径之比；

Re_D ——管径雷诺数；

L_1 ——孔板上游端面到上游取压孔的距离除以测量管内径的商， $L_1 = l_1/D$ ；

L_2 ——孔板下游端面到下游取压孔的距离除以测量管内径的商， $L_2 = l_2/D$ 。

当 $L_1 \geq 0.039\ 0/0.090\ 0$ 时，式(35-4)中 $\beta^4(1-\beta^4)$ 的系数采用 0.039。

2. 渐近速度系数 E

它是节流装置渐近段（孔板上游的测量管）流速与孔板开孔处流速之间关系的参数， E 值的计算式为

$$E = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^4}} \quad (35-5)$$

3. 孔板的开孔直径

$$d = d_{20} [1 + \Lambda_d (t - t_{20})] \quad (35-6)$$

式中 d_{20} ——在温度为 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下检测的开孔直径，mm；

Λ_d ——孔板材料的线性膨胀系数， $\text{mm}/(\text{mm} \cdot ^\circ\text{C})$ （见表 35-3）；

t ——燃气通过孔板时实测的温度， $^\circ\text{C}$ ；

t_{20} ——检测时的室内温度， $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

表 35-3 孔板材料的线性膨胀系数

$t\ (^{\circ}\text{C})$	20~100	20~200	20~300
材 质	$\Lambda_d [\text{mm}/(\text{mm} \cdot ^{\circ}\text{C})]$		
A3 钢, 15 号钢	11.75	12.41	13.45
10 号钢	11.60	12.60	
20 号钢	11.16	12.12	12.78
45 号钢	11.59	12.32	13.09
普通碳钢	10.60~12.20	11.30~13.00	12.10~13.50
工业用铜	16.00~17.10	17.10~17.20	17.60
黄铜	17.80	18.80	20.90
红铜	17.20	17.75	17.90

4. 相对密度系数 F_G

$$F_G = \sqrt{\frac{1}{G_r}} \quad (35-7)$$

式中 G_r ——真实相对密度， kg/m^3 。

5. 可膨胀系数

$$\epsilon = 1 - (0.41 + 0.35\beta^4) \frac{\Delta p}{10^6 p_1 \kappa} \quad (35-8)$$

式中 p_1 ——孔板上游侧取压孔气流绝对压力， kPa ；

Δp ——气流程经孔板时产生的差压, Pa。

6. 超压缩因子 F_Z

燃气特性偏离理想气体定律而导出的修正系数, 其计算式为

$$F_Z = \sqrt{\frac{Z_n}{Z_1}} \quad (35-9)$$

式中 Z_n ——燃气在标准状态下的压缩因子;

Z_1 ——燃气在理想状态下的压缩因子。

7. 流动温度系数

$$F_T = \sqrt{\frac{293.15}{273.15 + t}} \quad (35-10)$$

式中 t ——燃气通过孔板时实测的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

五、影响测量不确定度的因素

由于现场压力及信号转换仪表处于室外环境, 白天和黑夜及冬夏温差, 造成输出信号漂移, 节流装置、差压变送器, 以及引压管线中积液、腐蚀等因素, 会因温度、压力测量误差造成流量的准确计量。此外, 燃气含有少量的固体微粒、液体微滴对孔板的直角入口边缘、测量管的冲刷、腐蚀造成直角入口边缘弧半径 r_k 、测量管内壁粗糙度 K/D 超出标准, 从而造成流出系数 C 发生变化, 增大测量值的不确定度。

造成流出系数 C 偏离标准值的原因有以下三方面:

1. 设备本身产生的误差

设备本身的误差产生于设备的加工过程, 例如孔板入口直角锐利度不符合国标要求、孔板厚度存在误差、孔板上游端面不平整、取压孔环室有台阶、取压位置不合理等因素。

2. 安装过程产生的误差

安装过程偏离国家标准所产生的误差, 例如孔板前后段直管的长度不符合要求, 温度传感器距离测温元件距离装置较远等。

3. 使用过程中产生的误差

使用过程中由于压差、其他压力造成孔板的弯曲、变形, 长期使用会使孔板上端面或上游取压管沉积脏物, 由于受固体微粒冲刷造成孔板入口直角边缘变钝、破损, 以及造成管道粗糙度增加, 还有雷诺数超过标准范围等。

解决措施方面, 首先要严格按照国标的要求加工制造、安装、使用节流装置, 消除误差, 选择合格配套的仪表, 使用过程应定期检查节流装置, 定期清洗孔板。在节流装置之前安装除尘、过滤装置可以减少固体、液体微粒对孔板、测量管的冲刷。此外, 差压变送器、温度变送器等应定期送检。

第三十六章 燃气的采样方法

燃气是由多种烃类物质组成的，以低级烃为主，含有少量的重烃和 NH_3 、硫化物、水蒸气、焦油、萘和灰尘等杂质。其采样的方式根据分析的需要分为直接采样和间接采样两种方式。直接采样是采样介质与分析单元直接连接情况下的采样。而间接采样是采样介质与分析单元没有连接情况下的采样。也就是在线分析的采样属于直接采样，而离线分析的采样属于间接采样。间接采样根据采样数量分为点样和累积样，点样是规定时间规定地点采集一定体积的样品，而累积样是将一系列的点样汇集而成的组合样。

在管道输送或气罐储存过程中存在着一定的压力，压力在 $0 \sim 0.2 \text{ MPa}$ 为低压燃气，压力大于 0.2 MPa 为高压燃气。采样过程为了保证安全，必须通过减压才能采样。

一、采样原则

采样的目的是获得足够量的代表性样品，燃气的采样一般在管道中完成。燃气分析获得所需数据包括平均值和限定值，平均值是所有检测结果的平均，而定值是对某一质量数据的限定值。直接采样是样品直接从气源输送到分析单元，而间接采样是转移到分析单元之前，先存储在容器中。间接采样分为采点样和累积样，点样是规定时间规定地点采集一定体积的样品，累积样是按一定的时间和流量频率进行采样，直接采样和间接采样的分类示意图如图 36-1 所示。

燃气样品的采样频率是由气流物性情况和预期（系统性）的情况来确定的，样品数的确定可用计算式为

$$n^{1/2} = t \frac{s}{d} \quad (36-1)$$

式中 n ——样品数；

t —— t 因子，见表 36-1；

s ——标准差；

d ——误差限。



图 36-1 直接采样和间接采样的分类示意图

采用迭代法求取一定时间区域应采的样品数，示例如下。已知月平均值的误差限为 $d=0.4\%$ ，标准差 $s=0.6\%$ ，估算发热量月平均值应采的样品数。第一次估算， n 取 7，自由度为 6，置信度为 0.975，查表 36-1 知 $t=2.45$ 。

$$n^{1/2} = 2.45 \times \frac{0.6}{0.4} = 3.675$$

$$n = 14$$

第一次迭代， n 取 14，自由度为 13，置信度为 0.975，查表 36-1 知 $t=2.16$ 。

$$n^{1/2} = 2.16 \times \frac{0.6}{0.4} = 3.24$$

$$n = 11$$

第二次迭代, n 取 11, 自由度为 10, 置信度为 0.975, 查表 36-1 知 $t=2.23$ 。

$$n^{1/2} = 2.23 \times \frac{0.6}{0.4} = 3.24$$

$$n = 11$$

最终确定应采的样品数为 11 个。

表 36-1

t 因子表

V	$t_{0.995}$	$t_{0.99}$	$t_{0.975}$	$t_{0.95}$	$t_{0.90}$	$t_{0.80}$	$t_{0.75}$	$t_{0.70}$	$t_{0.60}$	$t_{0.55}$
1	63.66	31.28	12.71	6.31	3.08	1.376	1.000	0.727	0.325	0.158
2	9.92	6.96	4.30	2.92	1.89	1.061	0.816	0.616	0.289	0.142
3	5.84	4.54	3.18	2.35	1.64	0.978	0.765	0.584	0.277	0.137
4	4.60	3.75	2.78	2.13	1.53	0.941	0.741	0.569	0.271	0.134
5	4.03	3.36	2.57	2.02	1.48	0.920	0.727	0.559	0.267	0.132
6	3.71	3.14	2.45	1.94	1.44	0.906	0.718	0.553	0.265	0.131
7	3.50	3.00	2.36	1.90	1.42	0.896	0.711	0.549	0.263	0.130
8	3.36	2.90	2.31	1.86	1.40	0.889	0.706	0.546	0.262	0.130
9	3.25	2.82	2.26	1.83	1.38	0.883	0.703	0.543	0.261	0.129
10	3.17	2.76	2.23	1.81	1.37	0.879	0.700	0.542	0.260	0.129
11	3.11	2.72	2.20	1.80	1.36	0.876	0.697	0.540	0.260	0.129
12	3.06	2.68	2.18	1.78	1.36	0.873	0.695	0.539	0.259	0.128
13	3.01	2.65	2.16	1.77	1.35	0.870	0.694	0.538	0.259	0.128
14	2.98	2.62	2.14	1.76	1.34	0.868	0.692	0.537	0.258	0.128
15	2.95	2.60	2.13	1.75	1.34	0.866	0.691	0.536	0.258	0.128
16	2.92	2.58	2.12	1.75	1.34	0.865	0.690	0.535	0.258	0.128
17	2.90	2.57	2.11	1.74	1.33	0.863	0.689	0.534	0.257	0.128
18	2.88	2.55	2.10	1.73	1.33	0.862	0.688	0.534	0.257	0.127
19	2.86	2.54	2.09	1.73	1.33	0.861	0.688	0.533	0.257	0.127
20	2.84	2.53	2.08	1.72	1.32	0.860	0.687	0.533	0.257	0.127
21	2.83	2.52	2.07	1.72	1.32	0.859	0.686	0.532	0.257	0.127
22	2.82	2.51	2.07	1.72	1.32	0.858	0.686	0.532	0.256	0.127
23	2.81	2.50	2.06	1.71	1.32	0.858	0.685	0.532	0.256	0.127
24	2.80	2.49	2.06	1.71	1.32	0.857	0.685	0.531	0.256	0.127
25	2.79	2.48	2.05	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
26	2.78	2.48	2.05	1.71	1.32	0.856	0.684	0.531	0.256	0.127
27	2.77	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.684	0.531	0.256	0.127
28	2.76	2.47	2.05	1.70	1.31	0.855	0.683	0.530	0.256	0.127
29	2.76	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
30	2.75	2.46	2.04	1.70	1.31	0.854	0.683	0.530	0.256	0.127
40	2.70	2.42	2.02	1.68	1.30	0.851	0.681	0.529	0.255	0.126
60	2.66	2.39	2.00	1.67	1.30	0.848	0.679	0.527	0.254	0.126
120	2.62	2.36	1.98	1.66	1.29	0.845	0.677	0.526	0.254	0.126

二、采样设备

1. 采样探头

采样探头是安装在输气管道的采样器，采样探头包括直管探头和减压调节探头，见图 36-2 和图 36-3。

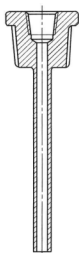


图 36-2 直管探头

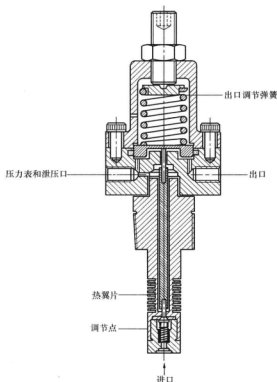


图 36-3 减压调节探头

直管探头是最常见的探头，其末端可以是平的，也可以有切角。减压调节探头也是比较常用的采样探头，主要用于连续分析系统，将气体减压之后送分析系统，其隔膜和控制弹簧固定在管道外壁，其内部的连杆与发生压力降的点伸入气流内的探头下端，下端装有热翼片，当温度由于体积的膨胀而下降时对气体进行加热。

当管道的温度等于或者在气体组分的露点附近时，必须采用特殊设计的探头来克服凝析或者夹带的小液滴，同时考虑管道高速气流可能引起的共振。探头应定位在气流中以消除尘雾干扰问题，探头安装在水平管的上部，并且要求在阀门、弯管、集管、T形管等阻流器的下游，并距离阻流器 25 倍管径处。探头应插入到管径 $1/3$ 处，从管中心采样，同时探头外部应配相应的导管，以便采样导管取下。探头既可以是固定的，也可以是拆卸的，取决于位置和操作条件。

2. 采样导管

采样导管一般采用不锈钢管，为了减少气体的停滞时间，一般要求采样导管尽量短，

管径也尽量小,但不应小于 3mm。采样导管的压降是由孔板、调节器或其他装置获得,目的是降低压力以免损坏分析系统。但是,压降要求不能太大,否则容易造成冷却或凝析,影响采样的代表性。采样点与样品容器之间的所有连接处不能发生样品污染,在必须或允许用丝扣连接处,应采用 PTEF 带,不宜采用丝扣密封剂。因为密封剂可能会吸附样品中的某些组分或污染样品,影响分析结果。出于对保护环境和安全的考虑,采样系统使用旁路系统,旁路系统一般采用 3~10mm 的不锈钢管,而且要求旁路系统是闭环的,使剩余的气体回到主管。环路中采样点与排气口之间需要有一定的压降,以保证环路中采样装置有均匀的流量。如果不能提供足够的压差,则可以采用管端敞开的旁路,通过向大气放空或火焰放空。

3. 雾尘捕集器

采样系统的出口由于处理过程的特殊机理,可能释放出液体、雾珠或泡沫(甘油、胺、油等形式)的杂质。气液分离器的作用是保证游离的液体进入分析系统或者气体样品容器,由于气液分离器可能影响气体的实际组分,造成分析结果的严重误差,因此,在采样系统中一般不推荐使用气液分离器。应采用加热、保温等方式来防止气体样品凝析,保证样品的完整性,图 36-4 和图 36-5 所示为两种雾尘捕集器的示意图。

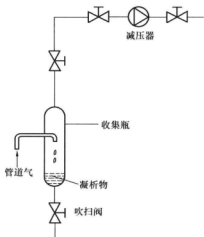


图 36-4 安装滴瓶的捕集器

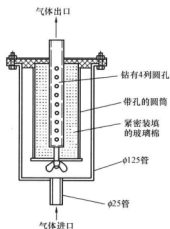


图 36-5 气液分离器

4. 减压装置

减压装置的作用是分析单元输送合适压力的样品,根据管道内的压力和传输导管的压力降,可以在起始端或终端减压,或者选择不减压。减压装置的材料一般不采用不锈钢或者 PTEF,同时,要求减压阀的额定压力必须大于预期的采样系统的管道最大压力。

由于受到焦耳—汤普森效应的作用,在压力降低的过程中,温度以 $0.5^{\circ}\text{C}/0.1\text{MPa}$ 的比例降低,因此,存在重馏分凝析的可能。为了防止凝析对样品代表性的影响,采用加热的方法来预防凝析,加热应在减压装置的上游进行,需要的热量取决于气体的组成、压力降、压力、温度、流量等,保证整个系统不会发生凝析,图 36-6 所示为降压采样加热箱。

5. 加热装置

加热装置的作用是防止气体样品出现凝析，一般安装在采样探头或者采样导管上（见图 36-6），或装在样品容器上。电加热元件是自限型的，并且要求在某一元件发生故障时不会出现过热。

6. 样品容器

样品的容器通常由玻璃（用于低压，压力不高于 0.2MPa），不锈钢、钛合金、铝合金制成，要求样品容器不改变样品的组成成分。金属容器的内涂层必须与硫化物反应性最小，除非容器已经抽真空并且密封良好，否则容器必须配备两个阀门，以便用样品吹扫。与气体样品接触的表面应无油、无脂或其他污染，必须非常小心地清理干净，避免吸附现象，阀门方面推荐采用软座阀，因为它优于金属对金属座的阀，图 36-7 所示为一个活塞气瓶的外形图。

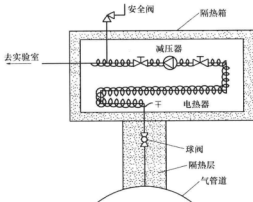


图 36-6 降压采样加热箱

与气体样品接触的表面应无油、无脂或其他污染，必须非常小心地清理干净，避免吸附现象，阀门方面推荐采用软座阀，因为它优于金属对金属座的阀，图 36-7 所示为一个活塞气瓶的外形图。

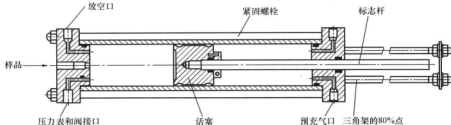


图 36-7 活塞气瓶外形图

7. 累积样的采样器

累积样的采样器包括两种，即调压采样器和置换式采样器。调压采样器是一种特殊设计的压力调节器，在采样过程中使样品容器中的气体压力从零增加到管道的最大压力，在气体主管道压力较小或者流量变化较大时不推荐采用调压采样器。置换式采样器是在活塞式的样品容器中预先充入的气体逐步被泵入的样品气体所置换。

三、采样器具材料的要求

采样系统所采用的材料取决于所接触气体的性质，湿气、高温气体、含有硫化物及 CO_2 的燃气存在的材料问题更多。一般来说要求接触气体的材料应具备以下的特性，即对所有的气体均没有渗透性，吸附性最小，对气体组分具有惰性。采样系统应避免采用黄铜、紫铜、铝等软金属，因为这一类金属容易产生腐蚀和疲劳等问题，而不锈钢不存在这些问题。对于采取含酸性气体的燃气，一般还要求采用聚四氟乙烯或环氧树脂涂层，如有可能的话，对于含有 H_2S 、 Hg 等活性组分的燃气尽量采用现场分析。因为即使有涂层，也很难消除这些涂层对气体某些组分的吸附。由于燃气中含有少量的硫化物、 CO_2 、 Hg 等组分，因此所有的装置和接头均应采用不锈钢，或者在低压下采用玻璃，表 36-2 所

示为各种材料对燃气的适应性。

钢铁中的碳钢及其他多孔性材料能够吸附燃气中的重烃组分,以及 CO_2 、 H_2S 等杂质。不锈钢是较好的材料,其中 4CrNi1810 和 4CrMo17122 的性能较好。使用不锈钢时必须注意防腐蚀问题,特别是气流中的水分较多时不适宜采用不锈钢。在金属表面增加环氧树脂或酚醛树脂涂层能够有效地减少对硫化物或其他微量组分的吸附,但是对小的接头、阀门或其他部件进行涂层是不现实的,其他聚合物可能对某些组分有吸附作用,因此,应尽量限制在没有直接与样品接触或者很少接触的管道或接头等地方。在使用一种新的聚合物前应使用标准气体进行检验证明材料对样品的组成产生影响。橡胶具有很高的反应活性和渗透性,因此,即使在低压的情况下也不推荐用橡胶管或者连接物,特别是硅橡胶对很多组分具有很强的吸附性和渗透性。此外,在采样系统中使用互相接触的不同金属,可能造成双金属腐蚀,导致采样误差和安全问题。

表 36-2

采样系统的材料与气体组分的相容性

材料	C_3H_8	COS CO_2	CH_3OH O_2	H_2S RSH THT	H_2O	He_2	Hg	H_2 CO
不锈钢	a	a	a	b	b	a	b	a
玻璃	a	a	a	a	a	a	a	a
聚四氟乙烯	b	b	b	c	c	c	c	b
聚酰胺	a	a	b	a	c	a	c	a
铝	a	a	a	b	b	a	c	a
钛	a	a	a	a	a	a	a	a

注 1. a 为合适, b 为有条件使用, c 为不推荐。

2. 玻璃为高惰性物质,但易破碎,高压下不宜使用。

3. 聚四氟乙烯是惰性的,但可能有吸附性,并且对水、氮和氧有渗透性,同时涂层可能不完整,有些内表面未被保护。

四、采样前采样器具的准备工作

1. 采样器具的表面处理

通过对采样器具的表面进行可以减少对气体组分的吸附,洁净、无油脂的表面对气体的吸附较小,而表面粗糙的表面对气体的吸附较大,因此可以采用对采样器具表面抛光处理可以减少对气体的吸附,而且可以减少采样装置达到的时间。除了表面抛光之外,在金属的表面电镀镍等惰性材料以及对铝进行钝化处理也可以减少气体组分的吸附。

2. 采样系统的清洁

采样系统所有与气体接触的表面均应该无油、无油脂、无霉或无其他污染物。样品容器在每次采样前都应该清洗和吹扫,除了已经钝化的气瓶,用于采集活跃组分的气瓶,都应该用合适的挥发性溶剂进行清洗,然后干燥,避免对硫化物或者重烃吸附,可以采用丙

酮这类干燥后没有残留的溶剂。尽管这些溶剂在某些情况下有一定的毒性并且易燃。只有蒸汽本身是洁净的，不含有缓蚀剂、锅炉水处理剂或者其他可能污染气体的污染物，才使用蒸汽除污，特别清洗有沉积物时要特别注意。需要分析气体中含硫组分应对样品容器的表面及其附件采用聚四氟乙烯涂层。

3. 采样设备的稳定处理

先用样品气体对采样设备进行吹扫，直到顺序采集到的样品分析浓度趋于一致为止。为了减少稳定时间，在每次吹扫之前，应将采样设备抽空，最后采用标准气体来检验采样设备是否达到稳定。

4. 预充气

预充气的目的是用于吹扫已经除去沉积物或者重污染物的气瓶，这些气体包括 He_2 、 Ne_2 、 N_2 ，以及仪器用的干燥空气，为了避免干扰，这些气体应该不含有被测成分。

五、点样的采样方法

1. 玻璃瓶低压采样方法

该方法适用于压力小于 10kPa 的气体采样，样品容器如图 36-8 所示。为了保证采样过程的安全，建议在玻璃容器的外部套上弹性软套。在采样前，用 KOH 溶液洗涤玻璃样品瓶。然后用蒸馏水清洗，再用不含油和水的热空气干燥玻璃样品瓶。如果需要分析 H_2S ，还必须用 0.01mol/L 的硫酸溶液漂洗样品瓶，最后采用硅脂润滑两端的考克。

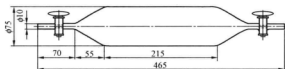


图 36-8 玻璃样品容器（容积 1L）

图 36-9 及图 36-10 所示为玻璃瓶低压采样方法中的两个典型的采样流程。按图示流程安装采样系统，采样时测量采样点的压力，确保传输导管超压时，压力不超过 0.2kPa，按照气流方向依次打开样品瓶的两个考克，通过流量来调节通过样品瓶的流量，将气体放空，注意放空过程是否有液体出现，如果有必须放弃该样品。通气 30min 后，按气流的相反方向关闭玻璃样品瓶的两个考克，保证样品瓶中气体压力，取下样品瓶，用夹子夹紧两个考克防止泄漏。

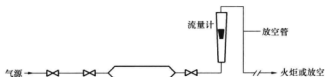


图 36-9 用玻璃瓶采样流程

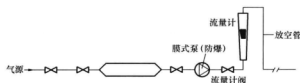


图 36-10 用玻璃瓶从低于大气压的管道中采样流程

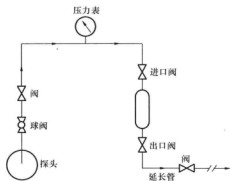


图 36-11 充气排空采样方法流程示意图

2. 充气排空采样方法

充气排空采样方法的采样流程见图 36-11，整个采样系统所有材料为不锈钢，样品瓶出口增加了延长管，延长管的长度为 0.5~1.2m，其作用是防止在样品容器出口阀发生重烃凝析。按图 36-11 所示安装采样系统，打开采样点的阀，彻底排空积聚物，缓慢地用气体吹扫置换导管和样品容器中的空气，关闭延伸管阀，迅速将压力升高到样品容器选定的压力。关闭样品瓶的进气阀，打开延伸管阀，将压力放空到大气压，再关闭延伸管阀，打开样品容器

进气阀，对样品容器升压和放空，重复数次（气压与吹扫次数的关系见表 36-3），观察放空管的尾端是否有液体痕迹。吹扫完毕后关闭延伸管阀，将关闭延伸管阀，当样品瓶压力高到样品容器选定的压力，关闭采样阀，再次关闭样品容器的进气阀和出气阀，将采样管卸压，卸下样品容器，封堵好各阀。

表 36-3

气压与吹扫次数的关系

气瓶终压 (MPa)	吹扫次数	气瓶终压 (MPa)	吹扫次数
0.1~0.2	13	0.6~1.0	5
0.2~0.4	8	1.0~3.5	4
0.4~0.6	6	≥ 3.5	3

3. 控制流量采样法

控制流量采样法的采样流程见图 36-12。安装采样探头，用样品气体吹扫采样探头。根据管道气体压力一套选择适合压力为 0.8~3MPa 或 3~7MPa 的采样系统，安装样品容器后打开采样阀，吹扫样品容器，关闭所有阀门，缓慢地打开球阀和采样阀，将放空阀稍微打开，关闭采样阀，直到采样导管压力接近大气压，重复吹扫三次，关闭放空阀。打开样品容器的进口阀，并使样品容器的压力增至要求的压力，打开样品容器的出口阀和终端阀，至少吹扫 1min，吹扫过程注意观察通过样品容器的气体温度和进、出口气流的压力，按顺序关闭终端阀、样品容器出口阀、样品容器进口阀和采样阀。记录样品容器的温度和压力，打开放空阀，将压力降低至大气压，取下采样设备和探头，采样结束。

4. 抽空容器法

抽空容器法的采样流程图见图 36-13，首先将容器抽空至压力为 100Pa 及以下，抽空之前用真空计检查样品的进口阀是否泄漏。按图 36-13 所示安装采样系统，用管道的气体吹扫采样探头，部分打开采样阀和放空阀缓慢吹扫采样导管以排尽采样导管中的空气，直至管道中的气体缓慢流开放空阀。关闭采样阀，使采样导管的压力降低到大气压，关闭放空阀。将采样阀打开，缓慢打开样品瓶的进气阀使压力达到气源压力，先关闭样品瓶的进气阀，再关

闭采样阀。打开放空阀，将采样导管的压力降低到大气压，卸下样品瓶，封堵好样品瓶阀门。

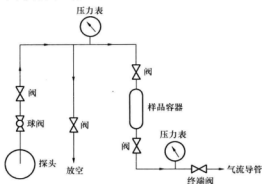


图 36-12 控制流量采样法流程图

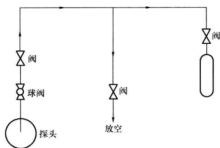


图 36-13 抽空容器采样法流程图

六、直接采样法

图 36-14 所示为直接采样的连接图，整个采样系统包括以下装置。

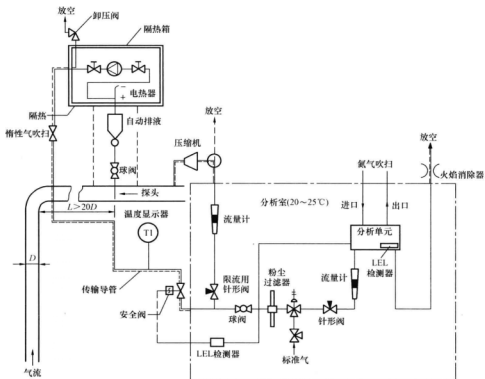


图 36-14 直接采样的连接图

1. 自动排液装置

自动排液装置安装在隔热箱的下部，用于排除凝析的液体，自动排液一般是不可取

的,因为它影响样品的组成。

2. 减压装置

气体分析需要在减压下进行,就必须安装减压器,减压器需要两个阀,安装在减压器两侧。

3. 惰性气体吹扫

在减压器的下游进行惰性气体吹扫。

4. 传输导管

在进行痕量组分分析或测定露点时,应将传输导管加热,使其温度大于或等于气体管道温度,同时分析室的上游安装温度计,随时了解传输管道的温度。在寒冷的环境中,还需要安装排液装置以检查是否有凝析出现。

5. 惰性气体吹扫装置

主要用于采样前的吹扫,目的是清除传输导管中凝析的组分或空气(氧气)。

6. 安全阀

安装在减压阀的下游,以防在减压阀发生故障时能够安全卸压。

7. 传输导管加热装置

如果环境温度太低,在传输导管容易发生凝析或者化学吸附,就必须对传输导管进行加热,要求加热温度高于凝析温度至少 10°C 以上。

8. 传输进样导管

供分析单元的导管配备球阀以便进行维护,球阀的下游一般会配备一个微细粉尘过滤器,但必须注意的是要求粉尘过滤器不能改变气体的组成。标准气应该在粉尘过滤器的上游引入,为了降低在管道压力下采样和分析,应在采样单元的上游设置针形阀和流量计,标准气的进样导管也是如此。

9. 分析室的安全

为了防止分析室发生爆炸,可以在分析室的上游设置爆炸下限检测器(LEL),万一发生泄漏爆炸,可以发出信号关闭分析室上游的安全阀及分析室的电源,检测器的限定值可设定为LEL值的10%或20%。另外,在分析室的下游设置火焰消除器,以避免分析室发生爆炸,例如误将空气混入可能引起爆炸。

七、累积样的采取

只有在流量和组成稳定时,采用与时间比例成正比的采样才具有代表性,如果可能的话应采用流量比例采样。推荐使用累积式采样系统,在恒定的压力下将样品泵入活塞式气瓶,采样系统与采样器之间的管道尽量短,除非很干的气体,否则管道和采样器应有伴热和保温防止凝析。采样器能够保证气体连续不断地通过,使有代表性的样品进入样品容器。

八、影响采样代表性的因素

1. 气体流动状态对采样代表性的影响

气体在管道的流动状态分为层流和紊流两种。层流顾名思义就是流体分层流动,既可以是单相的也可以是多相的;紊流的意义正好与层流相反,流体是紊合流动的,紊流也可

以是单相的或多相的。例如在温度比较低的情况下,可能出现接近气体的露点而出现凝析而出现两相流动。由于燃气的黏度较低,而且流速较高,因此一般以单相紊流出现。从采样的角度来说,紊流是有利的,它使样品混合均匀,提高样品采样的代表性,因此在设计上应尽量减少层流的出现。如果气体在管道中无法完全均匀混合,那么需要用静止混合器提高其均匀程度。

2. 凝析与再气化

在一定的压力下,当气体的温度接近其露点时就会发生凝析,凝析将影响采样的代表性,样品在采样或者分析前应避免气体凝析。因此,在样品分析前,应加热至高于样品源温度 10°C 以上,如果不知道样品源温度,应加热到 100°C ,为确保凝析烃类的再气化,加热时间应不少于 2h 甚至更长。

图 36-15 所示为燃气凝析的示例,气体的初始压力为 p_0 ,温度为 -10°C ,在同样的温度下降低压力到分析时的压力 p_1 ,那么,在压力 p_0 下为单相。 p_2 为两相的临界点, p_1 与 p_2 之间为气体与凝析液体的共存的区域,在该区域内气体与液体的组成是在连续变化的,低于压力 p_3 则直到 p_1 ,流体又以气态出现。气体在降压的过程中由于受到焦耳—汤姆森效应的影响,气体温度降低。如图 36-15 所示某气体的初始温度为 25°C ,压力为 10MPa ,在压力为 p_3 时,温度降低到 -10°C ,气体经过两相区,要使压力降低到 p_1 时不发生凝析,那么初始温度应为 35°C 。目前防止气体凝析的手段是采用带压的移动活塞气瓶,使样品处于不凝析的条件下。

如果样品在采集之后的运输过程或者在等待分析过程中发生凝析,必须对样品进行加热,保证一定的加热温度和时间以确保所有的气体完全气化才能进行分析。取样导管的探头在低温下会发生液体重烃或凝析液滴回主气流,从而使实际测定的发热量偏低,因此,取样系统的处理装置在任何压力下的温度都应大于其露点温度,如图 36-15 所示,可以对样品进行预热。

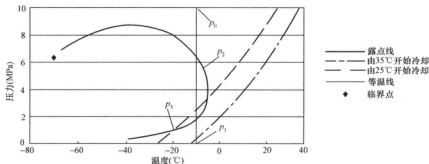


图 36-15 燃气压力与温度相图示例

3. 吸附与解吸

由于受到范德华力等力的作用,燃气中某些组分与存储燃气的容器表面发生吸附作用,这种气体与固体表面发生吸附与从固体表面解吸的过程称为吸附效应。吸附效应是纯物理性的,与参与过程的各种材料的性质有关。燃气中可能存在着几种强吸附作用的组

分，因此在分析燃气中痕量重烃或杂质时，应特别注意吸附效应的影响。

4. 泄漏与扩散

管道中的气体微露、水分或空气往管道中的扩散均对痕量组分的分析产生影响，因此，必须定期对管道和设备进行检漏。

5. 反应与化学吸附

燃气中的活性组分会与取样设备发生氧化等化学反应或化学吸附，此外，取样设备中的某些材料可能催化样品的反应，例如含有痕量 H_2S 、水和羰基的硫化物的混合气体。

6. 集液器与气液分离器

集液器与气液分离器的使用目的是除去一些干扰的液体，但这些设备的应用可能会改变气体样品的组成，在气相和液相平衡的某些组分浓度可能会由于液体的除去而造成变化。取样管在取样点向上倾斜，可避免存在低凹点而积聚液体。

第三十七章 燃气的烃类组成分析

燃气主要由低级烃（甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、丙烯、丁烯）、氢气和 CO 等可燃组分，以及 NH_3 、硫化物、水蒸气、焦油、萘和灰尘等杂质组成。其烃类组成浓度范围见表 37-1。

表 37-1 烃类组成浓度范围

组 成	浓度范围 (y, %)	组 成	浓度范围 (y, %)
甲烷	50~100	正丁烷	0.01~10
乙烷	0.01~20	异戊烷	0.01~2
丙烷	0.01~20	正戊烷	0.01~2
异丁烷	0.01~10	己烷和更重组分	0.01~2

一、燃气的烃类组成分析方法及原理

燃气的烃类组成分析的常用方法主要为气相色谱法，而气相色谱法由于使用方式的不同，分为实验室分析仪、在线分析、便携式分析仪等。实验室分析仪是将样品取样后在试验室使用试验室式气相色谱完成燃气的烃类组成的。在线分析仪直接从管道中取样并自动分析，分析内容和数据处理方式，以及色谱柱、检测器、色谱操作条件等都是预先选定的，在无人管理的条件下自动运行，并根据要求给出各组分的摩尔浓度。在线色谱仪是大型输配气站用于监测天然气的发热量、组成等指标，保证气质并进行贸易结算的重要分析仪器。便携式分析仪直接从管线中取样进行自动分析，可方便地在现场测定天然气组成或发热量。

(1) 气相色谱的分类。根据固定相的不同分为气-固色谱和气-液色谱，按分离原理的不同分为吸附色谱和分配色谱，按色谱的大小分填充柱色谱和毛细管色谱。

(2) 气-固相色谱的测定原理。气相色谱的流动相为惰性气体，以表面积大且具有一定活性的吸附剂作为固定相。当多组分的混合样品进入色谱柱后，由于吸附剂对每个组分的吸附力不同，经过一定时间后，各组分在色谱柱中的运行速度也就不同。吸附力弱的组分容易被解吸下来，最先离开色谱柱进入检测器，而吸附力最强的组分最不容易被解吸下来，因此最后离开色谱柱。如此，各组分在色谱中的保留时间的不同使得各组分在色谱柱中彼此分离，顺序进入检测器中被检测、记录下来。

气-液色谱的测定原理是流动相中的被测组分在固定相的液体（涂在固体担体上或毛细管上）中发生溶解、再挥发，不同组分在固定相的液体中的保留时间不同，所以各组分在色谱柱中彼此分离，顺序进入检测器中被检测、记录下来。

气相色谱分析技术实际上采用的是物理分离方法，待测组分在固定相和流动相之间发生的吸附、脱附或溶解、挥发的过程称为分配过程。在一定温度下，组分在两相之间分配

达到平衡时的浓度 (g/mL) 比称为分配系数, 以 K 表示, 即

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad (37-1)$$

式中 C_s ——组分在流动相中的浓度, g/mL;

C_m ——组分在固定相中的浓度, g/mL。

分配系数是气相色谱分析的依据, 分配系数 K 是由组分及固定液的热力学性质决定的, 随柱温、柱压变化, 与柱中气相、液相的体积无关。当 $K=1$ 时, 组分在固定相和流动相中浓度相等; 当 $K>1$ 时, 组分在固定相中的浓度大于在流动相中的浓度; 当 $K<1$ 时, 组分在固定相中的浓度小于在流动相中的浓度。

不同物质的分配系数相同时, 它们不能分离。色谱柱中不同组分能够分离的先决条件是其分配系数不相等。分配系数小的组分在气相中停留时间短, 较早流出色谱柱; 分配系数大的组分在气相中的浓度较小, 移动速度慢, 在柱中停留时间长, 较迟流出色谱柱。两组分分配系数相差越大, 两峰分离的就越好。

二、气相色谱仪的工作流程

载气由高压钢瓶中流出, 经减压阀降压到所需压力后, 通过净化干燥管使载气净化, 再经稳压阀和转子流量计, 以稳定的压力、恒定的速度流经气化室与气化的样品混合, 将样品气体带入色谱柱中进行分离。分离后的各组分随着载气先后流入检测器, 然后载气放空。检测器将物质的浓度或质量的变化转变为一定的电信号, 经放大后在记录仪上记录下来, 就得到色谱流出曲线。根据色谱流出曲线上得到的每个峰的保留时间可以进行定性分析, 根据峰面积或峰高的大小进行定量分析。气相色谱仪的工作流程见图 37-1。

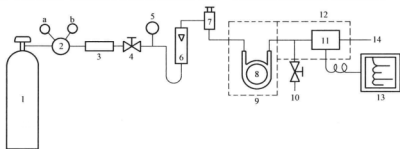


图 37-1 气相色谱仪的工作流程示意图

- 1—载气瓶; 2—压力调节器 (a 为瓶压, b 为输出压力); 3—净化器; 4—稳压器;
5—柱前压力表; 6—转子流量计; 7—进样器; 8—色谱柱; 9—色谱恒温箱;
10—分流/不分流收集器; 11—检测器; 12—检测器恒温箱; 13—记录仪; 14—尾气出口

气相色谱流出曲线见图 37-2, 色谱流出曲线有关的名词如下:

(1) 基线。没有组分进入检测器时, 在实验操作条件下, 反应检测器系统噪声随时间变化的线称为基线。

(2) 保留值。试样中各组分在色谱柱中的滞留时间的数值, 通常用时间或用将组分带出色谱柱所需载气的体积来表示。任何一种物质都有一定的保留值。

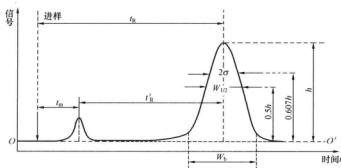


图 37-2 气相色谱流出曲线

(3) 死时间。不被固定相吸附或溶解的气体（如空气、甲烷）从进样开始到柱后出现浓度最大值时所需时间，通常用 t_m 表示。

(4) 保留时间。指被测样品从进样开始到柱后出现浓度最大值时所需的时间，通常用 t_R 表示。

(5) 调整保留时间。某组分由于溶解或吸附与固定相，比不溶解或不被吸附的组分在色谱柱中多滞留的时间，通常用 t'_R 表示。 t'_R 的计算式为

$$t'_R = t_R - t_m \quad (37-2)$$

(6) 死体积。指色谱柱在填完后柱管内固定相颗粒间所剩的空间、色谱仪中管路和连接头间的空间，以及检测器的空间的总和，当后两项很小时忽略不计。

$$V_m = t_m F_0 \quad (37-3)$$

式中 F_0 ——载气体积流速，mL/min。

以此类推，保留体积和调整保留体积为

$$V_R = t_R F_0 \quad (37-4)$$

$$V'_R = t'_R F_0 \quad (37-5)$$

(7) 相对保留值。某组分 2 的调整保留值与另一组分 1 的调整保留值之比，即

$$r_{21} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{V'_{R2}}{V'_{R1}} \quad (37-6)$$

相邻的两个组分的 t'_R 值相差越大，两个组分越容易分离，当 $r_{21}=1$ 时，两个组分无法分离。除了采用相对保留值来表示相邻两个峰分离的难易程度外还采用分离度来表示，计算式为

$$R = \frac{2[t_{R2} - t_{R1}]}{Y_2 + Y_1} \quad (37-7)$$

式中 t_{R1} ——第一个峰的绝对保留时间，s；

t_{R2} ——第二个峰的绝对保留时间，s；

Y_1 ——第一个峰的峰宽；

Y_2 ——第二个峰的峰宽。

$R=0.8$ 时两峰的分离程度达到 89%； $R=1$ 时两峰的分离程度达到 98%； $R=1.5$ 时两峰的分离程度达到 99.7%。 R 是相邻两峰是否完全分离的判断标准。

(8) 区域宽度。对于标准偏差 σ , 应 0.607 倍峰高处色谱峰宽度的一半, 而半峰宽度 $Y_{1/2}$ 为峰高一半处的宽度, 两者之间的关系为

$$Y_{1/2} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} = 2.35\sigma \quad (37-8)$$

白色谱峰转折点作切线在基线上的截距为峰低宽度 Y , 与标准差的关系为

$$Y = 4\sigma \quad (37-9)$$

根据色谱峰位置(保留值)可以进行定性检测, 根据色谱峰面积或峰高可以进行定量测定, 根据色谱峰位置及宽度可以对色谱柱分离情况进行评价。

三、气相色谱仪的仪器结构

气相色谱仪由五大系统组成, 即气路系统、进样系统、分离系统、温控系统、检测记录系统。组分能否分开, 关键在于色谱柱; 分离后组分能否鉴定出来则在于检测器。所以分离系统和检测系统是仪器的核心。

常用的载气有 H_2 、 N_2 、 He 、 Ar 。气路系统目前有两种形式: 一种是单柱单气路, 它适用于恒温分析, 一些较简单的气相色谱仪均属这种类型; 另一种是双柱双气路, 适用于程序升温, 并能补偿固定液的流失和使基线稳定, 目前多数气相色谱仪属于此类, 双柱双气路见图 37-3。

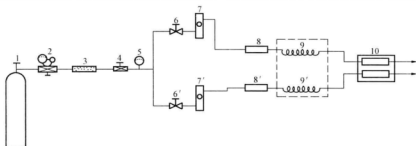


图 37-3 双柱双气路结构示意图

1—载气; 2—减压阀; 3—净化器; 4—稳压阀; 5—压力表; 6、6'—针形阀;
7、7'—转子流量计; 8、8'—气化室; 9、9'—色谱柱; 10—检测器

气路系统还有其他辅助装置: ①净化器。净化器是用来提高载气纯度的装置, 净化器中填充活性炭、硅胶和分子筛、105 催化剂, 活性炭用于除去烃类杂质, 硅胶和分子筛除去水分, 105 催化剂除去 O_2 。②稳压恒流装置。由于载气流速是影响色谱分离和定性分析的重要操作参数之一, 因此要求载气稳定。在恒温色谱中, 在一定操作条件下, 整个系统阻力不变, 因此用一个稳定阀就可使色谱柱的进口压力稳定, 从而保持流速恒定。③稳流阀。在程序升温色谱中, 柱内阻力不断增加, 载气的流速逐渐变小, 因此必须在稳压阀后串接一个稳流阀。

进样系统包括进样装置和气化室。气化室的作用是将液体或固体试样在进入色谱柱前瞬间气化, 然后快速定量地转入到色谱柱中。为了使样品在气化室中瞬间气化而又不分解, 要求气化室热容量大, 无催化效应。为了尽量减小柱前谱峰变宽, 气化室的死体积应尽可能小, 燃气在分析状态下属于气态, 因此不必采用气化室。进样器方面, 目前液体样品的进样一般都用微量注射器, 常用的规格有 1、5、10 和 50 μL 等, 气体样品进样采用

定量器。常用的旋转式六通阀进样装置如图37-4所示。

色谱柱属于分离系统的主要组成部分，色谱柱由柱管和装填在其中的固定相等组成。色谱柱的分离效果的影响因素包括柱长、柱径和柱形、选用的固定相、柱填料的制备技术、操作条件等。色谱柱的形状有U形、螺旋形，材料有玻璃、不锈钢、铝等。色谱柱有两种，一种是将固定相填充到色谱柱中（柱长1~5m，内径为2~4mm），另一种是将固定液涂到空心毛细管上（柱长50~300m，内径为0.1~0.5mm）。

温控系统是用来设定、控制、测量色谱柱温、气化室、检测室三处的温度的，气相色谱的流动相为气体，样品仅在气态时才能被载气携带通过色谱柱。因此，从进样到检测完毕为止，都必须控温。同时，温度也是气相色谱分析的重要操作变数之一，它直接影响色谱柱的选择性、分离效率，以及检测器的灵敏度和稳定性。气化室的温度应使试样瞬时气化而又不分解，在一般情况下，气化室的温度比柱温高10~15℃。

检测器是一种将载气里被分离组分的量转变为易于测量的信号的装置，常采用微型检测器。检测器分浓度型和质量型两种类型。浓度型检测器测量的是载气中组分浓度的瞬时变化，即响应信号正比于载气中组分的浓度，包括热导池、电子捕获检测器。质量型检测器的响应值正比于单位时间内组分进入检测器的质量，包括氢火焰离子化检测器。

热导池作为检测器是由于不同的气体或蒸汽具有不同的热导系数。未加试样前，测量池和参比池都通过载气后，温度下降，电阻值降低，但它们降低的数值相同；当有试样进入检测器后，载气带着样品流过测量池，由于载气和带样品载气的热导系数不同，参比池和测量池的温度和电阻也不同，所以电桥失去平衡，线路中产生电位差，电位差的大小与样品的浓度成正比。图37-5所示为热导池结构示意图，图37-6所示为热导池电桥线路示

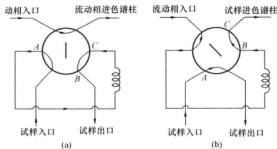


图 37-4 旋转式六通阀进样装置

(a) 取样位；(b) 试样导入色谱柱

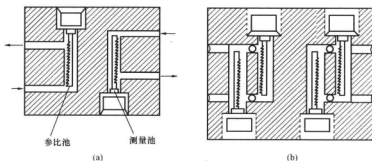


图 37-5 热导池结构示意图

(a) 双臂热导池；(b) 四臂热导池

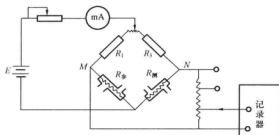


图 37-6 热导池电桥线路示意图

意图。影响热导池灵敏度的因素有池温、桥路电流、载气种类等。桥路电流增大，钨丝的温度升高，钨丝与池壁的温差大，都有利于气体的传导，可提高灵敏度；钨丝温度一定时，适当降低池体温度，则钨丝和池壁的温差大，也可提高灵敏度；载气与试样的热导系数相差越大，灵敏度越高。应当选择热导系数高的载气，如 H_2 。

火焰光度检测器 (FPD) 又称为硫磷检测器。它是一种对含 P、S 的有机化合物具有高选择性和高灵敏度的检测器。检测器主要由火焰喷嘴、滤光片、光电倍增管构成。

氢火焰离子化检测器的工作原理如下：试样被带入检测器，在氢火焰能源的作用下离子化，产生的离子在发射极和收集极的外电场作用下定向运动形成电流。离子化产生的离子数目，亦即由此而形成的微弱电流的大小与进入火焰组分的质量成正比，图 37-7 所示为氢火焰离子化检测器的示意图。应用氢火焰离子化检测器的色谱仪可使用三种气体，分别为载气、 H_2 和空气。载气的作用是将分析组分带入色谱柱中分离， H_2 是氢火焰离子化检测器的燃烧气体，空气是助燃气体，载气选用 N_2 。

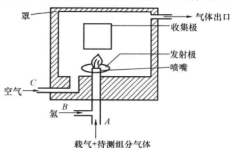


图 37-7 氢火焰离子化检测器示意图

载气流速的选择主要考虑分离效能； H_2 的流速影响检测器的灵敏度。 H_2 流速过低，火焰温度低，检测器的灵敏度低； H_2 的流速过高，则基线不稳。三种气体的最佳比例为 $N_2 : H_2 = 1 : 1.5$ ， $N_2 : 空气 = 1 : 10$ 。氢火焰离子化检测器的缺点是仅对含碳有机化合物有响应，对某些物质如永久性气体、水、 CO 、 CO_2 、氮的氧化物、 H_2S 等不产生信号或者信号很弱。

电子捕获检测器的工作原理如下：进入检测器的载气在 β 放射源的照射下发生电离，产生的各种离子在恒定电场的作用下形成恒定的基流。当有电负性较大的试样进入时，会捕获带正电的离子而使基流降低，形成倒峰，组分浓度越高倒峰越大（见图 37-8）。

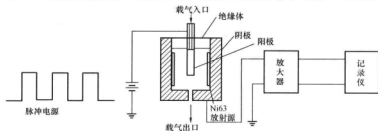


图 37-8 电子捕获检测器示意图

四、燃气中各种烃类组分的分析步骤

气相色谱法测定燃气中各种烃类组分的含量是将气样与已知组分的标准气体在同样的操作条件下在色谱柱中分离，样品中的一些重尾组分会改变载气流过柱子的方向，获得不规则的峰。通过比较样品与标准气体的峰面积、峰高或两者均比较来计算样品中各烃类的相应组成。

燃气中烃类组分的分析所用的载气可采用 He_2 、 H_2 、 Ar_2 ，要求载气的纯度达到 99.99%（体积分数）。标准气体中各组分的含量与样品气体相应组分的含量要求相近，标准气体某一组分的含量至少不能低于样品气体中相应组分含量的一半。进样系统所用材料必须对气样中的组分是惰性或无吸附性的，首选的材料是不锈钢或聚四氟乙烯，不能使用铜、聚乙烯、聚丙烯、橡胶等材料。进样系统必须配备带定量管的阀门，定量管的体积为 0.25~2mL，内径为 2mm，小于 2mm 的定量管应配加热装置。图 37-9 所示为在真空中下进样的管线布置图。

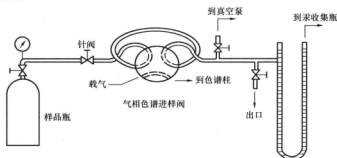


图 37-9 真空中下进样的管线布置图

分离系统色谱柱的材料要求对气样中的组分是惰性或无吸附的，首选的材料为不锈钢，色谱柱的固定相能够分离 CO_2 ，以及甲烷到戊烷之间的各组分，分离度达到 1.5，峰返回基线的程度应在满标度的 2% 以内。而对正戊烷之后的组分，通过反吹获得已烷或者更重的烃类组分。

在分析过程中，应保证气路的气体流速恒定和色谱柱、检测器的温度恒定。气体流量的变化不能超过 1%，柱温变化不能超过 0.3℃，而且柱温不超过固定相推荐的温度限值。检测器的温度应大于或等于柱温，而且温度变化不超过 0.3℃。

燃气中各种烃类组分分析的操作步骤如下。

1. 气样的准备

首先对气样进行干燥，干燥器只能脱去气体中的水分，而不能脱除气样的其他组分。干燥器的制备方法是將粒状 P_2O_5 或高氯酸镁装入 10mL，长度为 100mm 的玻璃管中。如果需要脱去气样中 H_2S 气体，可以在采样或进样时，在样品瓶上连接 1 根装有 NaOH 吸收剂（或碱石棉）的不锈钢管子，这种方法可脱去气样中的 H_2 和 CO_2 ，因此得到无酸气基结果。此外，还可将 1 根浸了 CuSO_4 的浮子管连接在色谱仪和干燥器之间，也可以脱除 H_2S ，对 CO_2 影响极小。在实验室中，气样必须在高于 10~25℃ 的温度下达到平衡，如果气

源温度高于实验室温度而且气样中烃类组分的露点高于环境温度,则气样在进入色谱仪前必须预热,如果气样烃类组分的露点低于环境的最低温度,就不必对样品进行加热。

2. 进样

对于测定含量超过 5% 的组分,进样量应控制在 0.5mL;而对于含量小于 5% 的组分,则可以增加进样量。含量越低,进样量可以适当增加,最高可增加到 5mL。使用吹扫法进样时,应使用气样吹扫包括进样定量管在内的进样系统,防止残留管线中污染物对测定结果造成影响。定量管的压力应接近大气压,关闭样品瓶的出口阀门,待定量管的压力稳定后再将定量管的气体导入色谱柱中,防止污染物渗入。

如果气样是通过封液置换法获得的,可以用封液置换瓶中的气样来吹扫进样系统后再进样。采用封液置换法获得的气样中, H_2S 、 CO_2 、己烷或更重的烃类可能被水或其他封液部分全部脱除,因此,进行精密度测定时,不能用封液置换法。采用真空法进样时,应先将进样系统抽空,使系统的绝对大气压低于 100Pa,再将与真空系统连接的阀门关闭,然后将气样从样品瓶充入定量管至要求的压力,再将气样导入色谱柱中。

3. 测定燃气不同组分含量的操作

(1) 分析丙烷和更重的组分。通常采用 1 根长度为 5m 的不锈钢色谱柱,填充的固定相为 BEMM[双-2-(2-甲氧基-乙氧基)乙基醚],柱温控制在 30℃,测定时进样量控制在 1~5mL。用 5min 的时间分离丙烷到正戊烷之间的组分。在正戊烷分离后进行反吹测定己烷及更重的组分。该方法不考虑乙烷和更轻组分的分离,用同样的方法可测定标准气体的相应组分。

(2) 分析己烷或更重的组分。通常采用 1 根长度为 2m 的不锈钢色谱柱,填充的固定相为 BEMM。测定时,进样量控制在 5mL,在正庚烷分离后进行反吹,测定其他更重的组分,测定时间约 20min。图 37-10 所示为测定结果色谱图。

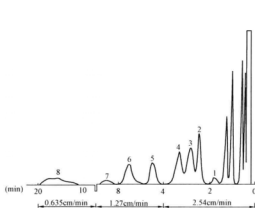


图 37-10 己烷或更重的组分色谱图

1—2, 2-二甲基丁烷; 2—2-甲基戊烷和 2, 3-二甲基丁烷; 3—3-甲基戊烷; 4—正己烷; 5—甲基环戊烷; 6—环己烷, 3-甲基己烷, 2-甲基己烷; 7—正庚烷; 8—辛烷或更重的烃

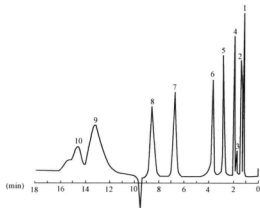


图 37-11 燃气的典型色谱图(乙烷和更重的烃)

1—甲烷和空气; 2—乙烷; 3— CO_2 ; 4—丙烷; 5—异丁烷; 6—正丁烷; 7—异戊烷; 8—正戊烷; 9—庚烷或更重的烃; 10—己烷

(3) 分析乙烷和更重的组分。色谱柱固定相为 25% BEMM, Chromosorb. P; 柱长 7m, 柱温为 25℃, 载气为 He₂, 流量为 40mL/min, 进样量为 0.25mL。分析结果色谱图见图 37-11。

(4) 分析乙烷至正戊烷。色谱柱固定相为 3mDIDP+6DMS, 载气为 He₂, 流速为 75mL/min, 进样量为 0.5mL。分析结果色谱图见图 37-12。

(5) 多柱应用分析分析丙烷和更重的组分。色谱柱 1 固定相为 Squalance, Chromosorb P AW (0.18~0.15mm), 柱长 3m; 色谱柱 2 固定相为 Porapak N (0.18~0.15mm), 柱长 2m; 色谱柱 3 固定相为 5A 分子筛 (0.18~0.15mm), 柱长 2m。分析结果色谱图见图 37-13。

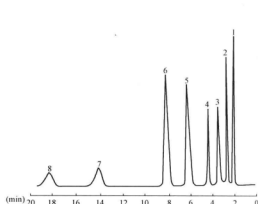


图 37-12 燃气的典型色谱图 (乙烷和正戊烷)

1—甲烷和空气; 2—乙烷; 3—CO₂; 4—丙烷;
5—异丁烷; 6—正丁烷; 7—异戊烷; 8—正戊烷

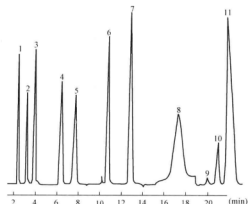


图 37-13 燃气的典型色谱图 (多柱应用)

1—丙烷; 2—异丁烷; 3—正丁烷; 4—异戊烷;
5—正戊烷; 6—CO₂; 7—乙烷; 8—己烷或更重的烃;
9—O₂; 10—N₂; 11—甲烷

由此可见, 在色谱柱中填充不同的固定相, 色谱柱的长度都不一样。色谱柱的温度和气体的流速不同直接影响到分离出组分不同, 在多柱应用的情况下, 不同组分的分离效果更好。

4. 测定结果的计算

(1) 外标法。配制一系列不同浓度的标样进行色谱分析, 作出峰面积对浓度的工作曲线; 对未知样进行色谱分析, 根据峰面积和工作曲线求出被测组分的含量。检测器产生的信号大小与进入检测器某组分的两成正比, 这就是定量分析的依据。

1) 戊烷和更轻的烃类含量计算式为

$$y_i = \frac{y_{si} H_i}{H_{si}} \quad (37-10)$$

式中 y_{si} ——标准气中 i 组分的摩尔分数, %;

H_i ——气样中 i 组分的峰高或峰面积;

H_{si} ——标准气中 i 组分的峰高或峰面积。

2) 在真空状态下, 导入空气作为标准气必须进行压力修正, 计算式为

$$y_i = \frac{y_{si} H_i}{H_{si}} \frac{p_a}{p_b} \quad (37-11)$$

式中 p_a ——空气进样时的绝对大气压, kPa;

p_b ——空气进样时的实际大气压, kPa。

3) 己烷和更重的烃组分计算式为

$$y(C_n) = \frac{y(C_5) A(C_n) M(C_5)}{A(C_5) M(C_n)} \quad (37-12)$$

式中 $y(C_n)$ ——气样中碳数为 n 组分的摩尔分数, %;

$y(C_5)$ ——气样中正戊烷和异戊烷摩尔分数之和, %;

$A(C_n)$ ——气样中碳数为 n 组分的峰面积;

$A(C_5)$ ——气样中正戊烷和异戊烷的峰面积之和;

$M(C_n)$ ——气样中碳数为 n 组分的相对分子质量, C_6 取 86, C_7 取相对分子质量;

$M(C_5)$ ——气样中戊烷的相对分子质量, 取 72。

峰面积的测量通常为峰高乘半峰宽或峰高乘保留时间。当色谱峰为对称峰时采用峰高乘半峰宽, 计算式为式 (37-13)。此法简单、快速, 经常被采用。但对于不对称峰, 以及很窄、很小的峰, 该方法误差较大, 不能采用。式 (37-13) 具体为

$$A = 1.064 h Y_{1/2} \quad (37-13)$$

式中 A ——峰面积, mm^2 ;

h ——峰高, mm ;

$Y_{1/2}$ ——半峰宽, mm ;

1.064——修正系数。

对于狭窄的峰可采用峰高乘保留时间, 计算式为

$$A = h b t_R \quad (37-14)$$

式中 b ——常数;

t_R ——保留时间, s 。

(2) 归一化。将每个组分的原始含量乘以 100, 再除以所有组分原始含量的总和, 即为每个组分归一的摩尔分数, 计算式为

$$y_i = \frac{A_i / M_i}{\sum_{i=1}^n A_i / M_i} \quad (37-15)$$

式中 A_i —— i 组分的峰面积, mm^2 ;

M_i —— i 组分的相对分子质量或者平均分子量。

五、影响测定结果的因素和预防措施

1. 气样中重组分凝析、聚集的影响

如果气样的温度低于其露点, 气样中的重组分在进样系统中存在容易凝析的问题, 而对进样系统进行吹扫时容易造成重组分在定量管中聚集甚至浓缩。这两种情况均会造成气样中各重组分的含量发生变化, 从而影响测定结果。为了防止气样中重组分的凝析, 应保证所有气样的温度在其露点之上, 如果气样被冷却在露点之下, 在使用前应在高于露点温

度 10℃ 或者更高的温度下加热几小时,若露点是未知的,应将气样加热到采样时的温度。标准气体应在 15℃ 或在高于露点温度的条件下保存,如果在低温下保存,使用前必须加热几个小时。针对重组分在定量管中聚集的问题可以采取惰性气体吹扫、加热,使用真空系统或用丙酮清洗定量管等措施。在进样系统的材质选择方面尽量不使用表面效应强的小直径管,同时进样系统的连接管应尽量短,干燥器也应尽可能小,这些措施都有利于减少以上两种因素的影响。

2. 酸性气体被吸收产生的影响

气路中的水分对气样中的酸性气体有吸收作用,会对测定结果产生影响,因此,必须采用干燥的样品瓶、接头和导管。为了防止载气的水分对酸性气体的吸收,可在载气的入口处连接一条长 1m、直径为 6mm,填有粒度为 30~60 目的分子筛的管子。

3. 进样量变化产生的影响

在分析过程中,必须保证进样量的重复性,否则会对测定结果产生影响。但是定量管出口压力的变化会对进样量的重复性产生影响,特别是在转动反吹阀时,由于柱子末端压力反向干扰载气流,载气流量应迅速恢复原来的流量,使基线平稳。否则由于系统泄漏、流量调节器发生故障等问题,会影响进样量的重复性。

4. 色谱图测量方法的影响

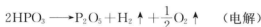
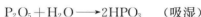
色谱图的基线和峰的顶部应清晰,以便测量峰高。峰面积的测量可以采用面积仪、几何作图或通过峰高、半峰宽等进行计算,但不同测量方法不能混用,以免影响测定结果。如果记录仪出现平头峰或者小峰被隐含的情况,可能是记录仪的量程和增益不正确,可通过调整量程和增益解决。

第三十八章 燃气中水分含量的测定

燃气中的水分以水蒸气的形式存在,露点为 $-50\sim+5^{\circ}\text{C}$ 。燃气中的水分含量高,产生的危害首先是水分与燃气中的 H_2S 反应生成硫酸,腐蚀输气的管路和储气罐;其次,燃气在燃用时,急剧的降压时会在管路和阀门中产生制冷反应,如果水分含量过高,会产生冰冻堵塞管造成供气不畅。因此,燃气中的水分含量是一个重要的检测项目。气体中的水含量分析有多种方法,但可以归结为两大类,即直接法和间接法。直接法是通过干燥或化学反应直接测出绝对的含水量,间接法是通过测量与水分变化相关的物理量变化来测量水分含量的。直接法主要用于液相和固相物质的含水量测量,间接法大多用于气相物质的含水量测量。间接法主要有电解法、电容法、红外吸收法、微波法和中子法等,用于在线测量的水分仪表大多数为电解法和电容法。两者相比较,电解法有原理简单、使用寿命长、测量准确等优点,是气体水含量分析的理想仪器。

一、电解法测定燃气中水分含量的原理

气样以一定的速度通过电解池,被电解池中作为吸湿剂的 P_2O_5 吸收,生成亚磷酸,电解亚磷酸产生 H_2 和 O_2 ,重新生成 P_2O_5 ,电解电流的大小与水分的含量成正比,根据消耗的电流计算气样中含水量。反应式如下:



根据法拉第定律,电解电流与燃气中水分含量的关系式为

$$I = \frac{RpT_0FU}{3p_0TV_0} \times 10^{-4} \quad (38-1)$$

式中 I ——水的电解电流, μA ;

U ——气体含水量, 10^{-6}V (体积分数);

R ——气体流量, mL/min ;

p ——环境压力, MPa ;

F ——96485, 法拉第常数;

p_0 ——0.1MPa, 标准大气压;

V_0 ——22.4L/mol, 摩尔体积;

T_0 ——273K, 绝对温度;

T ——环境温度, K。

二、燃气水分含量测定仪及测定流程

燃气水分含量测定仪的测定流程见图 38-1。图中框内部分为水分仪,框外部分为配套的气路系统部件。图中 4、12 为干燥器,干燥器中装有已经干燥的 40~60 目 5A 分子

箱。干燥器用于干燥 N_2 ，干燥器 12 在干燥电解池时使用，当仪器的控制阀置于“干燥”挡时，经过干燥器 4 干燥的 N_2 再通过干燥器 12 进一步干燥，达到干燥状态的 N_2 对电解池进行干燥。

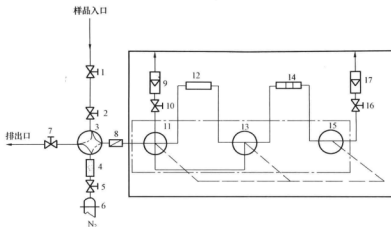


图 38-1 燃气水分含量测定仪的测定流程

1、2、7—针形阀；3—四通阀；4、12—干燥器；5—减压阀；6—N₂钢瓶；8—金属过滤器；9—旁通流量计；10—旁通流量阀；11、13、15—控制阀；14—电解池；16—测定流量阀；17—测定流量计

试验前的准备工作主要有以下三个步骤:

(1) 测定系统试漏。测定系统出现泄漏会直接影响测定结果, 因此必须保持系统的气密性良好。试漏时, 关闭取样阀, 仪器测定排气口连接 U 形压力计, 将四通阀置于实线位置, 仪器的控制阀置于“测量”挡, 开启测定流量阀, 将系统的压力调节至 2000Pa, 然后关闭气源。如果在 10min 内系统压力下降不超过 10Pa, 则系统的气密性良好。

(2) 电解池干燥。电解池在测定前必须进行干燥, 否则将造成测定结果偏高。干燥时, 将仪器控制阀置于“干燥”挡, 缓慢开启测定流量阀, 导入通过干燥器干燥过的 N_2 , 以 20mL/min 流量干燥电解池。此时, 旁通流量可以减少或完全关闭。

(3) 标定流量计。气体的流速过大, 则气样中水分未完全被五氧化二磷吸收就被排走, 造成测定结果偏低, 因此, 水分含量越高, 要求流量越小, 水分含量与测定流量之间的关系见表 38-1。标定流量计时, 将四通阀置于实线位置, 依次关闭氮气瓶的总阀、减压阀 5、针形阀 7, 仪器控制阀置于“干燥”挡。在测定排气口连接皂膜流量计, 缓慢打开样品针形阀 1 和 2 导入气样。分别标定流量为 25、50、100mL/min 条件下测定流量计的浮子位置, 并作记录。

表 38-1 测定流量的选择

水分含量的体积分数 (10^{-6}V)	流量 (mL/min)
<1000	25
1000~2000 以下	50
2000~4000 以下	100

三、测定步骤

在整个测定过程中，将旁路的流量控制在 $1\text{L}/\text{min}$ ，将仪器的量程置于“ 1000×10^{-6} ”挡，将仪器控制阀置于“测量”，根据水分含量选择气体流量。先测定仪器的本底值，将仪器控制阀置于“干燥”挡，使旁通流量控制在 $1\text{L}/\text{min}$ ，当仪器的示值低于 15×10^{-6} 并稳定，示值在 10min 内的变化不超过 0.5×10^{-6} ，记录本底值。接着将仪器控制阀置于“测量”挡开始测量，调节测定流量达到表 38-1 规定的流量并保持稳定。同时，用皂膜流量计准确测定流量，当仪器的示值稳定 $10 \sim 15\text{min}$ 后读取测定值，取两次测定值的平均值为最终结果（扣除本底值）。

第三十九章 燃气中硫含量测定

燃气中硫元素的存在形式分为有机硫和无机硫,有机硫以硫醇、硫醚等多种形式存在,无机硫以 H_2S 、单质硫等形式存在。硫元素对于燃气来说是有害成分,硫元素在燃烧过程中生成 SO_2 ,对锅炉等设备产生腐蚀作用,尾气排放到大气中,还对大气产生污染,其中 H_2S 是剧毒气体,达到一定浓度可以致人死亡,且对钻井用具(钻杆、套管等)及井口装置的钢材有强烈腐蚀作用,主要有电化学腐蚀、硫化物应力腐蚀、氢脆等。在采气、输气管线中, H_2S 腐蚀物与硫磺沉淀易造成管网堵塞和气层损害,因此,燃气中 H_2S 含量测定也是一个重点的检测项目。

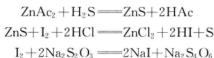
第一节 碘量法测定燃气中 H_2S 的含量

一、燃气中 H_2S 的来源

燃气中 H_2S 的来源有原生和次生的。原生的 H_2S 是由于有机质在地下热解成燃气的同时,伴生有 H_2S ,如有机质热分解时产生的氨基酸、半胱氨酸等均含有硫化物,在高温下继续分解产生硫化氢;次生的 H_2S 是燃气与硫酸盐化学作用产生的 H_2S ,如 1t 硬石膏与甲烷的化学反应可产生 150m^3 的 H_2S 。根据天然气中 H_2S 的组分量,可将原料天然气划分为低含硫气(H_2S 含量小于 0.3%),中含硫气(H_2S 含量为 0.3%~5%),高含硫气(H_2S 含量大于 5%)。一般而言,碎屑岩(砂岩)气层是低含硫的气,碳酸盐岩气层多是高含硫的气。

二、碘量法测定燃气中硫化氢含量的测定原理

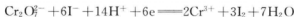
用醋酸锌溶液吸收样气中的 H_2S ,生成的 ZnS 沉淀被碘氧化生成硫磺,在酸性溶液中,用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的 I_2 ,将加入总碘量减去剩余的碘量即为参与氧化 ZnS 的碘量。由此可以确定 ZnS 的含量,由硫化锌的含量即可确定 H_2S 的含量。反应方程式如下:



三、分析步骤

1. 硫代硫酸钠标准溶液浓度的标定

硫代硫酸钠标准溶液浓度采用重铬酸钾作为基准物进行标定,重铬酸钾是强氧化剂,将 I^- 氧化为单质碘,采用硫代硫酸钠滴定生成的碘,由消耗硫代硫酸钠溶液体积计算硫代硫酸钠标准溶液浓度,反应式如下:





标定步骤如下：称取已在 120°C 烘干至恒重的重铬酸钾 0.15g ，置于 500mL 的碘量瓶中，加入 25mL 蒸馏水和 2g KI 。摇动使固体溶解后，分别加入 20mL 浓度为 $1:2$ 的盐酸和浓度为 $1:8$ 的硫酸使溶液保持酸性，立即盖上瓶盖，轻轻摇动。在黑暗中放置 10min 待生成碘后，加入 150mL 水稀释，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时，加入 $2\sim 3\text{mL}$ 浓度为 5g/L 的淀粉指示液，继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时做空白试验（不加入 KI ，其他步骤如上），计算式为

$$C = \frac{m}{49.03(V_1 - V_2)} \times 10^3$$

式中 m ——重铬酸钾质量， g ；

V_1 ——试液滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液体积， mL ；

V_2 ——空白滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液体积， mL ；

49.03 —— $1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的摩尔质量， g/mol 。

2. 取样和吸收

(1) H_2S 含量高于 0.5% 的气体。 H_2S 含量高于 0.5% 的气体采用定量管单独取样和测量体积。取样时，用短节胶管依次将取样阀、定量管、转子流量计和碱洗瓶，碱洗瓶中加入 500g/L 的 KOH 500mL 用于吸收 H_2S 。打开定量管的活塞，缓慢地打开取样阀，使气体以 $1\sim 2\text{L/min}$ 的流量通过定量管，待通过的气量达到 $15\sim 20$ 倍的定量瓶时，依次关闭气样的采样阀和定量管的活塞，记录采样点的温度和大气压。

吸收装置见图 39-1，在吸收管中加入 50mL 浓度为 5g/L 的乙酸锌作为吸收液，采用 N_2 将定量管中的 H_2S 吹入吸收管。先用吸耳球将定量管两段残留的 S 、 H 吹走，按图 39-1 所示用短节胶管将各部分连接好，振动吸收管使部分溶液进入玻璃孔板下端，打开定量管两端的活塞，缓慢打开针形阀，以 $300\sim 500\text{mL/min}$ 的流量通 N_2 20min ，停止通气。

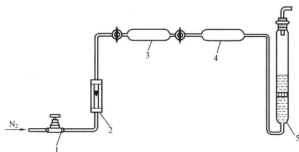


图 39-1 H_2S 含量高于 0.5% 的气体吸收装置示意图

1—针形阀；2—流量计；3—定量管；4—稀释器；5—吸收器

(2) H_2S 含量低于 0.5% 的气体。 H_2S 含量低于 0.5% 的气体采用流量计测量气体体积，采样与吸收同步进行。吸收装置见图 39-2，在吸收管中加入 50mL 浓度为 5g/L 的乙酸锌作为吸收液，振动吸收管使部分溶液进入玻璃孔板下端。按图 39-2 所示用短节胶管将各部分连接起来，全开螺旋夹，用气样充分将采样管中的残留气体置换。记录流量计的

读数作为采样初始读数,调节螺旋夹,使气样以 $300\sim 500\text{mL}/\text{min}$ 的流量通过吸收管。当通过的气体流量达到表 39-1 所示的参考用量时关闭采样阀,记录采样点的平均温度和大气压。

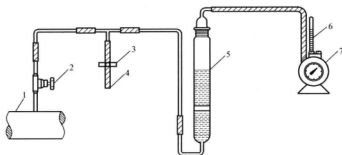


图 39-2 硫化氢含量低于 0.5% 的气体吸收装置示意图

1—气体管道；2—采样管；3—螺旋夹；4—排空管；5—吸收器；6—温度计；7—流量计

表 39-1

试样的参考用量

预计的 H_2S 含量		试样的参考用量 (mL)
ϕ (%)	ρ (mg/m^3)	
<0.0005	<7.2	150 000
$0.0005\sim 0.001$	$7.2\sim 14.3$	100 000
$0.001\sim 0.002$	$14.3\sim 28.7$	50 000
$0.002\sim 0.005$	$28.7\sim 71.7$	30 000
$0.005\sim 0.01$	$71.7\sim 143$	15 000
$0.01\sim 0.02$	$143\sim 287$	8000
$0.02\sim 0.1$	$287\sim 1430$	5000
$0.1\sim 0.2$		2500
$0.2\sim 0.5$		1000
$0.5\sim 1$		500
$1\sim 2$		250
$2\sim 5$		100
$5\sim 10$		50
$10\sim 20$		25
$20\sim 50$		10
$500\sim 100$		5

3. 滴定

取下吸收管,当 H_2S 含量高于 0.5% 时,加入 5g/L 的碘溶液 20mL,而当 H_2S 含量低于 0.5% 时,加入 2.5g/L 的碘溶液 20mL,再加入 1:11 的盐酸溶液使溶液呈弱酸性。装上吸收管头,在吸收管入口处用洗耳球向管内吹气鼓动溶液使溶液混合均匀,但是不要产生鼓泡以防止碘液挥发。反应 2~3min 后,将溶液转移到 250mL 的碘量瓶中,当 H_2S

含量高于 0.5% 时, 用 0.02mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定, 当 H_2S 含量低于 0.5% 时, 用 0.01mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定。接近终点时, 加入 2~3mL 浓度为 5g/L 的淀粉指示液, 继续滴定至溶液中的蓝色消失。按同样步骤做空白试验。

4. 分析结果计算及精密度要求

气样体积校正。采用定量管计量体积时, 气样体积校正计算式为

$$V_n = V \frac{p}{101.3} \frac{293.2}{273.2 + t} \quad (39-1)$$

式中 V ——定量管的体积, mL;

p ——采样点的大气压, kPa;

t ——采样点的环境温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

采用流量计计量体积时, 气样体积校正计算式为

$$V_n = V \frac{p - p_v}{101.3} \frac{293.2}{273.2 + t} \quad (39-2)$$

式中 V ——气样的体积, mL;

p ——采样点的大气压, kPa;

p_v ——温度为 $t^{\circ}\text{C}$ 时水的饱和蒸汽压力, kPa;

t ——气体的平均温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

H_2S 的质量浓度计算式为

$$\rho = \frac{17.04C(V_1 - V_2)}{V_n} \quad (39-3)$$

体积分数计算式为

$$\phi = \frac{11.88C(V_1 - V_2)}{V_n} \quad (39-4)$$

式中 ρ ——燃气中硫化氢的质量浓度, g/cm^3 ;

ϕ ——燃气中硫化氢的体积分数;

V_1 ——空白滴定时消耗的硫代硫酸钠体积, mL;

V_2 ——样品滴定时消耗的硫代硫酸钠体积, mL;

V_n ——气体校正体积, mL;

17.04—— $1/2\text{H}_2\text{S}$ 的摩尔质量, g/mol ;

11.88——在 20°C 、101.3kPa 时, $1/2\text{H}_2\text{S}$ 的摩尔体积, L/mol 。

四、影响测定结果的因素及解决措施

间接碘量法用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘, 滴定时要求控制溶液的酸度, 滴定须在中性和弱酸性溶液中进行。硫代硫酸钠与碘在强酸性和碱性环境下发生的反应如下。

碱性溶液中: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{OH}^- + 4\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3^{2-} + 8\text{I}^- + 5\text{H}_2\text{O}$

强酸性溶液中: $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

滴定过程中要防止碘的氧化, 为了避免空气和直射阳光对碘的氧化, 应使用碘量瓶, 在滴定前密塞、封水和避光、室温放置, 滴定时快滴慢摇以减少 I^- 与空气的接触。还要防止碘的挥发。加入比理论量大 2~3 倍的 KI, 使之与碘形成溶解度较大的 I_3^- 。滴定

应在室温下进行,不要剧烈摇动,以减少碘的挥发。淀粉指示剂应在近终点时加入,因为当溶液中有大量碘存在时,碘被淀粉表面牢固吸附,不易与硫代硫酸钠立即作用,致使终点“迟钝”。

配制硫代硫酸钠溶液时,应用煮沸冷却后的蒸馏水配制,以去除微生物;配制时加入少量 Na_2CO_3 ,使溶液呈弱碱性(在此条件下微生物活动力低);将配制好的溶液置于棕色瓶中放置两周,再用基准物标定。若发现溶液浑浊,需重新配制。

第二节 燃气中总硫的测定

一、氧化微库仑法的测定原理

燃气中的硫元素以有机硫、 H_2S 、单质硫等多种形式存在,测定燃气中总硫含量时,将燃气在高温下燃烧,所有的硫元素被氧化为 SO_2 ,随着 N_2 进入电解池中,与碘发生氧化还原反应,消耗的碘由电解 KI 来产生,根据法拉第电解定律,以消耗的电量来计算样品中的总硫含量。燃气中总硫含量的测定方法与其他燃料的总硫含量的测定方法是一致的。

二、试验的准备工作

1. 电解液的配置

称取 0.5g KI 溶解于装有 500mL 蒸馏水的棕色瓶中,加入 5mL 冰乙酸稀释到 1000mL 待用。

2. 标准样品的配制

标定库仑的标准样品既可以是气体样品,也可以是液体样品。

(1) 气体标准样品的配置。用安瓿称取适量的正丙硫醇或者甲硫醚,用真空泵将配气瓶(外形见图 39-3)抽到 3kPa 以下,用力摇动,使安瓿球破裂,然后充入氮气使压力达到 40kPa,标准气体的硫含量计算式为

$$S_0 = \frac{m\omega \frac{32.06}{M_r} p_0}{V(p_1 + p_0)} \times 10^6 \quad (39-5)$$

式中 S_0 ——气体标准样品的硫含量, mg/m^3 ;

m ——硫化物的质量, mg ;

ω ——硫化物的纯度;

M_r ——硫化物的相对分子质量;

V ——配气瓶的体积, mL ;

p_0 ——配气时的大气压, kPa ;

p_1 ——配气时的压力表读数, kPa 。

(2) 液体标准样品的配置。在 25mL 的容量瓶中加入 20mL 的无水乙醇,用微量注射

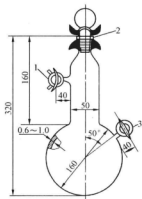


图 39-3 配气瓶 (单位: mm)

1—三通两通真空活塞; 2—19 号

标准磨口; 3—直通真空活塞

器注入适量的二甲基二硫化物或者噻吩，用无水乙醇稀释到刻度。液体标准的含硫量计算公式为

$$S_0 = \frac{32.06V_1\rho\omega n}{V_2M_r} \times 10^3 \quad (39-6)$$

式中 S_0 ——液体标准样品的硫含量， mg/m^3 ；

ω ——硫化物的纯度；

M_r ——硫化物的相对分子质量；

ρ ——硫化物的密度；

n ——硫化物分子中硫元素个数；

V_1 ——加入的硫化物体积；

V_2 ——容量瓶的体积。

3. 氧化微库仑测定仪的安装

氧化微库仑测定仪的安装见图 39-4，它由气源、转化炉、电解池、微库仑仪等主要部件组成。转化炉有预热段和出口区段，预热段的温度控制在 $900^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ ，出口区段控制在 $800^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ ，如果只有一个温度段，则将温度控制在 $900^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 。

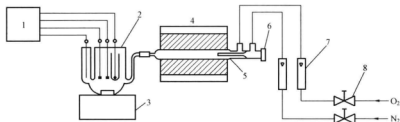


图 39-4 氧化微库仑测定仪的安装图

1—微库仑计；2—电解池；3—电磁搅拌器；4—转化炉；5—石英转化管；

6—进样口；7—流量计；8—针形阀

三、分析步骤

1. 气体标准样品硫转化率的实验

开启测定仪微库仑计，转化炉升温，打开 O_2 和 N_2 的针形阀，通入 O_2 和 N_2 ， N_2 的流量控制在 $160\text{mL}/\text{min}$ ， O_2 的流量控制在 $40\text{mL}/\text{min}$ 。开启电磁搅拌器，调节转子的转速，使电解液产生轻微的旋涡。当炉温升到规定的温度后（预热区和出口区控制在 $800^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ ，燃烧区控制在 $900^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ ），可以开始进样。进样前，剧烈摇晃配气瓶 20~30min，用标准气体冲洗注射器 4~5 次后可以开始取样，取样量控制在 0.25~5mL。利用配气瓶的气体压力将注射器芯子推到所需刻度，然后立即将注射器插入进样口将标准气体注入转化炉，进样的速度控制在 5~7mL/s，仪器开始测定，记录硫的读数。

2. 液体标准样品硫转化率的实验

液体标准样品的进样量采用差减法。用液体标准样品冲洗微量进样注射器 4~5 次，吸取 2~3 μL 液体标准样品，排除气泡，将进样器的芯子往后拉，使空气进入注射器，空

气与液体的交界处于 $1\mu\text{L}$ 处,记录样品体积。然后将进样器插入进样口将标准气体注入转化炉,进样的速度控制在 $5\sim 7\text{mL/s}$,仪器开始测定,记录硫的读数。再次将进样器的芯子往后拉,使空气进入注射器,空气与液体的交界处于 $1\mu\text{L}$ 处,记录样品体积,取两次样品体积读数之差为进样体积。

3. 硫转化率计算

液体标准样品和气体标准样品的硫转化率计算式为

$$F = \frac{W_0}{S_0 V_1} \times 100 \quad (39-7)$$

式中 F ——硫的转化率, %;

W_0 ——测定读数, ng;

S_0 ——标准样的硫含量, mg/m^3 (气)、 mg/mL (液);

V_1 ——进样体积, mL (气)、 μL (液)。

硫的转化率要求不应低于 75%。

4. 分析样品取样和分析

从管线上取样时,利用分析气体充分冲洗取样管线,再利用分析气体压力冲洗注射 4~5 次后正式取样;从气瓶上取样时,先用分析气体压力冲洗注射 4~5 次后正式取样。取样量控制在 $0.25\sim 5\text{mL}$,操作步骤如硫转化率试验。测定结束,记录硫的读数和环境温度、大气压。

5. 分析样品总硫含量计算及精密度要求

(1) 体积换算。

湿基气体体积换算式为

$$V_n = \frac{V(p-p_v)}{101.3} \frac{293.2}{273.2+t} \quad (39-8)$$

干基气体体积换算式为

$$V_n = \frac{Vp}{101.3} \frac{293.2}{273.2+t} \quad (39-9)$$

式中 V_n ——气样计算的体积, mL ;

V ——进样的体积, mL ;

p ——分析进样时的大气压, kPa ;

p_v ——温度为 $t^\circ\text{C}$ 时水蒸气饱和大气压, kPa ;

t ——分析进样时的室温, $^\circ\text{C}$ 。

(2) 气样中总硫含量计算。

$$S = \frac{W}{F V_n} \times 100 \quad (39-10)$$

式中 S ——气样的总硫含量, mg/m^3 ;

F ——硫转化率, %;

W ——测定读数, ng;

V_n ——气样计算体积, mL 。

四、分析过程影响因素

进样速度对测定结果产生一定的影响,由于 O_2 的分压较低,如果进样速度过快,会造成燃烧不完全,测定结果偏低,石英管积炭,对后面的样品产生交叉影响;反之,则造成样品峰拖尾,测定结果偏高。因此,进样速度的控制是很重要的,实践证明 $5\sim 7\text{mL/s}$ 的速度较为合适。积炭的石英管对测定结果会产生较严重的影响,可以提高 O_2 的流量和燃烧温度将积炭完全燃烧,积炭严重的石英管可以拆下用热洗液浸泡、洗涤。

N_2 和 O_2 的总流量及比例对测定结果也有影响。实验证明,要求总流量在 200mL/min 以上,按照国家标准的要求是 N_2 流量为 160mL/min , O_2 流量为 40mL/min ,实际上适当提高 O_2 流量有利于促进样品完全燃烧,提高硫的转化率。

第四十章 燃气发热量及相对密度的测定

第一节 燃气发热量的测定

燃气的发热量是指单位体积的燃气完全燃烧产生的热量。目前,国际上对燃气的发热量测定方法主要有以下几种:①采用水流式气体热量计,该方法是利用水流将燃气燃烧产生的热量完全吸收,根据水流的体积和温升计算燃气的发热量;②色谱分析法,该方法通过色谱分析确定燃气中各种烃类组分的含量,根据单组分的发热量和含量来计算燃气发热量;③采用金属膨胀型气体热量计进行测量,它是利用气体燃烧产生的热量使金属膨胀,其膨胀量与气体的发热量成正比的原理进行测量的。以下介绍的是水流式气体热量计的测定原理和步骤。

一、水流式气体热量计测定原理

水流式气体热量计也称“容克水流式气体热量计”,它是在水流的流量恒定的情况下,吸收燃气完全燃烧产生的热量,再根据燃烧消耗的燃气体积、通过的水流体积,以及水流的进出口温差来计算单位体积燃气燃烧产生的热量。测定过程分为两个步骤:先测量燃烧已知热值标准物质发热量,得到热量计的校正系数也就是热效率;然后采用同样的测试条件,通过测量气样并经过热效率修正后得到燃气的发热量。

二、燃气发热量表示方法及定义

(1) 高位发热量。在相应的实验条件下,燃气完全燃烧并且压力恒定的情况下,燃气的燃烧产物温度降低反应物温度 t_1 时,燃烧产物中的水蒸气凝结为液态,而其他燃烧产物为气态。此时,单位体积燃气完全燃烧释放的热量为该燃气的高位热量,采用 H_g 表示,量纲为 kJ/m^3 。

(2) 低位发热量。在相应的实验条件下,燃气完全燃烧并且压力恒定的情况下,燃气的燃烧产物温度降低反应物温度 t_1 时,所有燃烧产物为气态。此时,单位体积燃气完全燃烧释放的热量为该燃气的高位热量,采用 H_l 表示,量纲为 kJ/m^3 。

在实验室条件下,燃气的燃烧产物中水蒸气凝结为液态的水,释放出水的汽化热,因此,在实验室的测定结果为高位发热量;而在燃气在锅炉等设备中燃烧产物为气态,因此,燃气在燃烧设备中释放的是低位发热量。高位发热量与低位发热量相比多了汽化热,燃气的高位发热量减去水的汽化热即为低位发热量。

三、试验设备

容克水流式气体热量计整套测定装置如图 40-1 所示,它主要由热量计、空气加湿器、燃气加湿器、湿式燃气表、水箱、水桶、排烟装置,以及测温、电子秤等设备组成。加湿器的作用是调整空气和燃气的湿度。湿式燃气调压器采用砝码调压,其作用是保持燃气的压力恒定,从而达到使流量恒定目的。湿式燃气表用于计量燃气的体积。

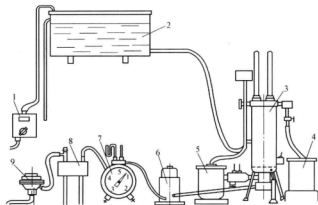


图 40-1 容克水流式气体热量计整套测定装置配置图

1—水温调节器；2—水箱；3—热量计；4—水桶；5、8—空气湿润器；
6—气体稳压器；7—湿式燃气表；9—调压器

整套测定装置最关键的设备热量计由热交换器、测温部件、燃烧器等部件组成，热量计的结构见图 40-2。热量计的內部结构与锅炉的结构相似，呈圆筒形，圆筒内壁是由 48 根尺寸为 $\phi 8.5 \times 0.5 \text{ mm}$ 的紫铜制成竖的管束，外表面为不锈钢。热量计的底部为燃烧器，燃气由燃烧器的喷嘴喷出并燃烧，燃烧产生的热量被内壁紫铜管束中流动的水吸收完成热交换。热量的进出口水温测量采用双层玻璃管的精密水银温度计，燃烧器喷嘴的直径与燃气热值相关，燃气的发热量越高，燃气的流量越小，喷嘴的直径就越小，它们之间的关系见表 40-1。

表 40-1 燃烧器喷嘴的直径与高位发热量、流量关系

高位发热量 (kJ/m^3)	燃气的流量 (L/h)	喷嘴的直径 (mm)
62800	65	1.0
54400	75	1.0
46000	90	1.0
37700	110	1.5
29300	140	2.0
21900	200	2.0
16700	250	2.0
12600	330	2.5
8400	500	4.0

燃气测热装置的分析气体流程如下。分析气先通过一次调压器调压，通过燃气加湿器加湿，经过燃气表计量体积，再经过湿式调压器调节稳定流量送入燃烧器；空气的流程为先通过空气加湿器加湿后送入燃烧器；水的流程为水温调节器调节水温，然后存储于水箱，再由水箱送入热量计的热交换器，最后排到水桶中；燃气和空气加湿器中的水来自水箱，要求调节水温低于室温 $2^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，系统中水的流量控制在 $2 \sim 3 \text{ L/min}$ 。燃气燃烧

过程产生的冷凝水排放到冷凝水量筒中。

四、实验室环境条件和测定条件的控制

实验环境条件和测定条件的控制是获得精确测定结果的必要条件,必须严格控制。

1. 实验室环境条件

实验室的温度保持稳定,以免增加室内环境与测热系统的热交换,对测定结果造成影响,实验室的温度控制在 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 的范围内,采取相应的措施防止日照或其他热源辐射对室内温度的影响,同时防止室内空气产生强烈的对流加剧室内环境与测热系统的热交换,保证室内温度均匀、恒定。对于燃烧过程产生的废气,实验室内应安装排烟装置。

2. 测定条件的控制

对于水流式气体热量计来说,热效率的高低决定了测定结果的准确性,因此,热流量的控制直接影响到热效率。实验证明,最合适的热流量应控制在 $3800 \sim 4200 \text{ kJ/h}$ 。热流量的大小通过控制燃气用量和进水量来调节,一般来说,当高位热值大于 $31\,400 \text{ kJ/m}^3$ 时,燃气用量大于 5 L ,并且是燃气表整圈数的用气量;当高位热值小于 $31\,400 \text{ kJ/m}^3$ 时,燃气用量大于 10 L ,并且是燃气表整圈数的用气量。为了减少测热系统与室内环境的热交换,应控制热量计的进水量,将进出口水的温差控制在 $10 \sim 12^{\circ}\text{C}$ 。要求将供给热量计的水温控制在低于 $2^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,而且每次测定时的温度变化控制在 0.05°C 以下,系统中其他仪表的水温与室温相差 0.5°C 。另外,对空气相对湿度的调节也非常重要,将空气的相对湿度控制在 $75\% \sim 85\%$,以消除测定燃气高温发热量时空气湿度变化产生的误差。

五、分析步骤和测定结果计算

1. 分析步骤

按照图 40-1 所示安装连接好整个测定系统,热量计安装应保持垂直,将温度与室温相同的水导入湿式调压器、湿式燃气表、燃气加湿器中,调节湿式燃气表的水位,用标准容量瓶求出燃气表的体积校正系数 f 。将燃烧器从热量计中取出并关闭一次空气门,打开燃烧器的阀门,使燃气和空气自燃烧器排出直到可以点燃并出现扩散火焰。关闭燃烧器的阀门进行耐压检查气路的气密性,当燃气管中压力达到 1.5 倍工作压力时,关闭燃气的入口阀,观察燃气的压力是否下降,如果没有出现压降则气路的气密性好。点燃燃烧器,当出现清晰的双层火焰时,将燃烧器装回热量计开始调节水温,通过水温调节器将热量计的进口水温调节到低于室温 $2^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$,调节热量计的进口阀使热量计进出口水温的温差

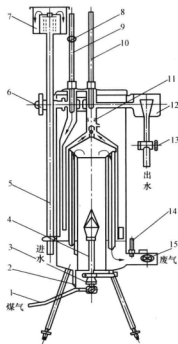


图 40-2 气体热量计的结构图

1—进气管; 2—冷凝水管; 3—一次空气调节板; 4—本生灯; 5—进水管; 6—进水调节阀; 7—进水位; 8—放水镜; 9—进水温计; 10—出水温计; 11—匀水混合片; 12—出水水位; 13—出水口切换阀; 14—废气温度计;

15—螺旋形调节阀

控制在 $10\sim 12^{\circ}\text{C}$ 。缓慢打开热量计的排烟口的开度,使排烟的温度低于室温 $0\sim 0.5^{\circ}\text{C}$,称出水桶的质量后,将水桶放在热量计的出水口下面。

系统运行约 10min 后,各项参数达到要求;热量计的出口水温变化不超过 0.2°C ,凝结水开始滴出,可以开始实验。当燃气表的指针指向某一整数时,将冷凝水量筒放在冷凝水出口下面,记录燃气表读数;当燃气表的指针再次指向某一整数时,迅速将热量计的水流切换阀切换到水桶一侧,同时读取热量计的进、出口水温。分 10 次读取热量计的进、出口水温,燃气用量符合以上测定条件的要求,拨动水流切换阀切换到排水一侧,当水流出口没有水滴下时,称量水桶水的质量,同时记录凝结水量、燃气用量、燃气温度、烟气温度、室温和大气压。重复进行三次平行实验。

2. 测定结果计算

(1) 燃气体积的校正。

$$f_1 = \frac{273.15}{273.15 + t_g} \frac{B_0 + p - S}{101.325} f \quad (40-1)$$

$$B_0 = B - a \quad (40-2)$$

式中 f_1 ——干燃气的换算系数;

t_g ——燃气温度, $^{\circ}\text{C}$;

B_0 ——换算到 0°C 时的大气压, kPa;

B ——实验室内的大气压, kPa;

a ——大气压温度修正系数, kPa;

p ——燃气的压力, kPa;

S ——在 t_g 条件下的水蒸气饱和蒸汽压, kPa;

f ——湿式燃气表体积校正系数,由标准体积计量瓶对燃气表的读数进行校正,由标准值除以测定值。

(2) 修正系数。

$$F = f_1 f_2 \quad (40-3)$$

式中 f_2 ——气体量热计的热效率,用已知热值的纯燃气标准物质,采用上述方法测定的热值,由测定值与标准值之比为 f_2 。

(3) 高位发热量计算。

$$H_s = 4.1816 \frac{W \Delta t}{V} \frac{1}{F} \quad (40-4)$$

式中 W ——每次测定水的质量, g;

V ——每次测定燃气的用量, L;

Δt ——每次测定量热计进、出口水的温差。

重复性判断方面,重复 3 次平行性实验的结果符合式 (40-5) 要求,否则结果无效,必须重新实验。

$$\frac{H_{s\max} - H_{s\min}}{\sum_{i=1}^3 \frac{H_s}{3}} \leq 0.010 \quad (40-5)$$

(4) 低位发热量计算。

$$H_l = H_s - \frac{1000l_q W'}{V f_1} \quad (40-6)$$

式中 l_q ——水的汽化热, 2.5 kJ/g;

W' ——每次实验生成的凝结水的质量, g。

六、燃气发热量测定过程的湿平衡和热平衡

通过实验测定的燃气热值在空气没有达到湿平衡时, 该值并不等于燃气的高位发热量, 所谓的湿平衡是指为了使实验测定的热值等高位热值必须达到的湿平衡。湿平衡的要求是进入热量计的燃气和空气的含水量等于烟气中的含水量, 而凝结水的水量等于燃气燃烧所产生的水量。由于热量计在排放烟气的过程中会带走一部分水蒸气, 此时燃气燃烧所产生的水量大于凝结水的水量, 造成湿度不平衡, 烟气带走的水蒸气造成部分热量的损失。因此, 必须人为地对燃气和空气加湿来达到湿平衡的目的, 通过空气加湿器的调节将空气相对湿度控制在 75%~85% 的范围内。

所谓的热平衡是指燃气、空气和烟气的温度均等于参比条件下温度值, 否则只有达到热平衡才能减少测热系统与环境的热交换, 由于参与燃烧的空气体积大于燃气体积, 因此以空气温度作为燃烧参比条件中的温度条件。当燃气、冷凝水和烟气的温度不等于空气的温度值时, 应将实验室测定的热值进行修正。

第二节 燃气的相对密度测定

燃气的相对密度是一定体积的燃气在同样温度和压力的情况下与同体积空气的质量之比, 过去称之为“比重”, 它是一个无量纲的量。燃气的相对密度又分为干燃气相对密度和湿燃气相对密度。干燃气相对密度是一定体积的干燃气在同样温度和压力的情况下与同体积干空气的质量之比, 用符号 d 表示; 而湿燃气的相对密度是一定体积的湿燃气在同样温度和压力的情况下与同体积湿空气的质量之比, 用符号 d_w 表示。湿燃气的相对密度受环境的温度、压力变化的影响, 通过换算为干燃气相对密度。

一、燃气的相对密度测定方法原理

燃气的相对密度测定是根据在相同的温度和压力下, 不同种类的气体通过某固定直径锐孔的时间平方与气体的密度成正比的原理进行测定的, 燃气的相对密度等于燃气和空气通过锐孔时间之比的平方。

二、测定设备

燃气的相对密度的测试设备包括相对密度计、秒表、温度计、水银大气压计。相对密度计的结构见图 40-3, 由内筒和外筒组成, 内筒和外筒是连通的。测定前, 往外筒中注入温度与室温相同的水, 分析气体由气体入口进入内管, 在气体压力的作用下, 内筒充满气体, 开始测定时, 从测试孔 (也就是上述的锐孔) 放气, 内筒的气压下降, 内筒的水位开始上升。用秒表记录水位从下刻度线上升到上刻度线的时间, 即为气体通过锐孔的时间, 通过测量分析气体的温度和大气压, 就可以将湿相对密度换算为干相对密度。

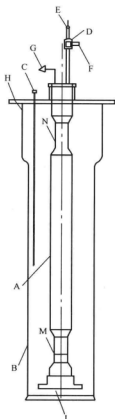


图 40-3 相对密度计的结构

A—玻璃内筒；B—玻璃内筒；
C—温度计；D—三向阀；E—
测试孔；F—放气阀；G—气
体入口；H—上支架；I—下
支架；M、N—标线

三、分析步骤

将相对密度计摆正调平，往密度计中装入温度与室温相同的水，测试时还必须保证燃气、空气的温度与室温一致。向内筒注入空气使内筒的水位降到最低，保持 5min，观察水位是否有变化，如果没有变化说明密度计的气密性良好。打开放气阀放出空气，然后再次充入湿空气使内筒充满纯湿空气，打开测试阀使空气流出，内筒水位上升，记录内筒水位由下刻度线上升到上刻度线的时间，进行 3 次平行试验。3 次试验的相对偏差如果小于 1% 则实验结果是可行，否则应重新测量。

$$\Delta \tau = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{\bar{\tau}} \quad (40-7)$$

$$\bar{\tau} = \frac{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3}{3} \quad (40-8)$$

式中 $\bar{\tau}$ ——测定结果的平均值，s；

τ_{\max} ——测定结果中的最大值；

τ_{\min} ——测定结果中的最小值。

向密度计中注入燃气将内筒的空气置换出来，反复置换三次以上，然后按上述步骤测定燃气通过测试孔的时间，取三次结果的平均值为最终结果。

湿相对密度的计算式为

$$d_w = \left(\frac{\tau_g}{\tau_a} \right)^2 \quad (40-9)$$

式中 τ_g ——湿燃气通过测试孔平均时间，s；

τ_a ——湿空气通过测试孔平均时间，s。

干相对密度的计算式分别为式(40-10)～式(40-12)，即

$$d = d_w + a \quad (40-10)$$

$$a = \frac{d'_s S}{B + p_p - S} (d_w - 1) \quad (40-11)$$

$$p_p = \frac{9.81h}{2} \quad (40-12)$$

式中 d ——干燃气的相对密度；

d'_s —— $t^\circ\text{C}$ 下水蒸气的相对密度；

B ——测试环境的大气压，Pa；

p_p ——测定过程燃气的平均压力，Pa；

h ——密度计水位差的数值，mm；

S ——测定环境温度下的水蒸气饱和蒸汽压，Pa；

a ——换算为干燃气相对密度的修正值，Pa。



参考文献

- [1] 北京煤化所. 煤炭试验方法标准和说明. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- [2] 钟金昌. 分析化学. 北京: 水利电力出版社, 1991.
- [3] 尹世安. 电厂燃料. 北京: 水利电力出版社, 1991.
- [4] 杨金和, 陈文敏, 段云龙. 煤化验手册. 北京: 煤炭工业出版社, 1998.
- [5] 曹长武. 火电厂煤质检测技术. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] 中能电力工业燃料公司. 动力用煤煤质检测与管理. 北京: 中国电力出版社, 2000.
- [7] 汤浅芳郎等. 煤质在线分析系统. 电气现场技术(日), 1994, 7.
- [8] 荒木钢夫. 煤在线分析装置的开发. 火力原子力发电(日), 1995, 4.
- [9] 许丽珍. 德国煤质在线分析的技术考察. 中国电力, 1995, 2.
- [10] Paul Buar. Thermogravimetry speeds up proximate analysis of coal. Power, 1983, 127(3).
- [11] Thomas C Elliot. Coal handling and preparation. Power, 1992, 136(1).
- [12] 史高让. TN-200 型快速煤质监仪及其应用. 西北电力技术, 1999, 1.
- [13] 梁平, 龙新峰. 奥里油的热利用. 成都: 华南理工大学出版社, 2006.
- [14] 张彩霞. 浅析原油水分测定的方法与溶剂的选择. 广东化工, 2004, 1.
- [15] 林木松. 浅谈用库仑法测定重油中全硫含量时如何解决测定值偏低的问题. 中国电力, 1999, 11.
- [16] 林木松. EDXRF 法快速测定煤灰中各种元素的含量. 电站系统工程, 2007, 3.
- [17] 杜彦学, 戴爱军等. 水煤浆测试技术研究. 煤化工, 2010, 3.
- [18] 傅丛, 李英华. 水煤浆稳定性稳定性测定方法的研究和标准制定. 洁净煤技术, 2002, 4.
- [19] 傅丛. 水煤浆 pH 值的测定方法研究. 洁净煤技术, 2003, 1.
- [20] 朱宗军等. pH 值对水煤浆稳定性的影响. 洁净煤技术, 2002, 2.
- [21] 王东等. 差压式孔板流量计的误差来源与对策. 天然气工业, 2004, 10.
- [22] 黄韵弘. 天然气硫化氢含量测定——碘量法影响分析结果的因素. 天然气与石油, 2007, 1.
- [23] 王宏莉. 浅谈天然气总硫测定. 石油与天然气化工, 2006, 3.
- [24] 陈庚良. 天然气能量测定准确度与不确定度评定. 石油工业技术监督, 2008, 4.